

# **Berechnung und Auswertung digitaler potentiometrischer Titrationsen**

**Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
des  
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**vorgelegt von  
Wolfram Parzefall  
aus Sünching**

**Marburg 1975**

**Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg**



# **Berechnung und Auswertung digitaler potentiometrischer Titrationen**

**Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
des  
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**vorgelegt von**

**Wolfram Parzefall  
aus Sünching**

**Marburg 1975**

**Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg**



Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie  
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

|                                 |                      |
|---------------------------------|----------------------|
| als Dissertation angenommen am: | 17.12.1975           |
| Tag der mündlichen Prüfung:     | 17.12.1975           |
| Berichterstatter:               | Prof.Dr. S. Ebel     |
| Mitberichterstatter:            | Prof.Dr. H. Klamberg |

Die vorliegende Arbeit entstand an dem von Herrn Professor  
Dr. Dr. h. c. Horst Böhme und Herrn Professor Dr. Klaus Hartke  
geleiteten Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittel-  
chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn auf Anregung und  
unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Siegfried Ebel.

Für alle Hilfe und jegliche Unterstützung möchte ich mich  
an dieser Stelle sehr herzlich bedanken.



## Inhaltsverzeichnis

Seite

|        |                                                                                                    |    |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | Einleitung                                                                                         | 1  |
| 2.     | Berechnung von Titrationsdaten                                                                     | 3  |
| 2.1.   | Der Aktivitätskoeffizient                                                                          | 3  |
| 2.1.1. | Einrechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten                                                  | 3  |
| 2.1.2. | Überprüfung des mittleren Aktivitätskoeffizienten<br>im Verlauf einer potentiometrischen Titration | 4  |
| 2.2.   | Analyse von Polynomen zur Konzentrations-<br>berechnung                                            | 16 |
| 2.3.   | Berechnung von Simultantitrationen                                                                 | 17 |
| 2.3.1. | Schwache einprotonige Säuren neben einer starken Säure                                             | 17 |
| 2.3.2. | Polyvalente Säure neben einer starken Säure                                                        | 27 |
| 2.3.3. | Carbonat in Natronlauge                                                                            | 32 |
| 2.4.   | Berechnung von heterovalenten Fällungstitrationen<br>des Typs $X_z A$ und deren Umkehrung $AX_z$   | 36 |
| 2.5.   | Differenzierte Titrationskurven                                                                    | 42 |
| 3.     | Auswertung von Titrationen                                                                         | 43 |
| 3.1.   | Das GRAN-Verfahren                                                                                 | 43 |
| 3.1.1. | Auswertung von Fällungstitrationen nach dem<br>GRAN-Verfahren                                      | 46 |
| 3.2.   | Fehlersimulation für GRAN-Auswertungen über Gerade<br>und Orthogonalpolynome                       | 54 |
| 3.2.1. | Übertragung und Erweiterung bisheriger Erkenntnisse<br>auf die Volumetrie                          | 54 |
| 3.2.2. | Weiterführende Untersuchungen                                                                      | 58 |
| 3.2.3. | Auswahl von GRAN-gewandelten Meßpunkten zum<br>Geradenausgleich                                    | 63 |
| 3.3.   | GRAN-LIN, ein Auswerteverfahren, bei dem die<br>Elektrodenfaktoren nicht bekannt sein müssen       | 66 |

|                                                                               | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 3.4. Auswertung von Titrationsen über nichtlineare Regression                 | 74    |
| 3.4.1. Azidimetrie                                                            | 79    |
| 3.4.2. Fällungstitrationsen                                                   | 85    |
| 3.4.3. Praktische Ausführung der Ausgleichsrechnung                           | 92    |
| 3.4.4. Allgemeiner Programmablauf                                             | 99    |
| 3.4.5. Die Leistungen der einzelnen Programme                                 | 100   |
| 4. Anwendung von Auswertungen für Titrationskurven bei automatischen Systemen | 120   |
| 4.1. Das Rechnersystem                                                        | 120   |
| 4.2. Die Titrationssysteme                                                    | 120   |
| 4.2.1. METROHM Titroprint E 475 mit Näherungsverfahren                        | 120   |
| 4.2.2. Das METTLER DK/DV-System mit GRAN-Verfahren                            | 127   |
| 4.3. Statistische digitale Titrationsen                                       | 133   |
| 5. Zusammenfassung                                                            | 138   |
| Erläuterung der verwendeten Zeichen und Symbole                               | 140   |
| Literaturverzeichnis                                                          | 143   |

## 1. Einleitung

Die bei einer potentiometrischen Titration gewonnenen Daten enthalten eine Fülle von Informationen. Sie umfassen sowohl das Meßsystem - speziell die Elektrode - als auch das gemessene System, die titrierte Lösung. So sind die Meßwerte einer Glaselektrode mit deren Potentialnullpunkt, Steilheit und mit deren Austausch-koeffizienten für Alkaliionen behaftet.

Bei ionensensitiven Elektroden erfaßt man Störionen je nach Querempfindlichkeit - wiederum in Abhängigkeit von der Elektrodensteilheit und dem komplexen Nullpunktspotential der Meßkette. Seitens des Meß- und Verstärkersystems können eventuell Zeitkonstanten das Meßsignal verfälschen.

Von dem chemischen System bestimmen Stöchiometrie, Vorlage-, Fremdsalz-, Reagenskonzentration, Aziditäts-/Basizitätskonstante, Stabilitätskonstanten sowie die im Aktivitätskoeffizienten repräsentierten Ionenladungen und -radien das Meßsignal im Verlauf der Titration. In vielen Fällen zieht man die Titrationskurve nur zur Ermittlung des Endpunktes heran. Dafür genügen meist graphische Verfahren. Hier finden jedoch zusätzlich subjektive Fehler Eingang in das Auswertungsergebnis. Abgesehen davon bleiben manche Informationen über die Reinheit der Substanz, z.B. im pK-Wert kontrollierbar, oder über die Meßkette unerkannt und ungenutzt. Seit dem Einsatz von schnellen Digitalrechnern in der chemischen Analytik befassen sich daher zahlreiche Veröffentlichungen mit einer effektiveren Auswertung von Meßdaten potentiometrischer Titrationsen.

Dabei herrschen zwei Richtungen vor:

Die eine kommt aus der wissenschaftlichen Forschung und versucht ein Maximum an Information aus dem titrierten System zu gewinnen, wobei durchaus großer Rechneraufwand getrieben wird. Hierhin gehören Programme wie LETAGROP [1], GRAN-POL 9 [2], CFT 3 [3], TITRA [4].

Die zweite ist mehr der analytischen Praxis zugewandt und sucht einfache, jedoch universelle Verfahren zur Endpunktermittlung, die wenig Rechneraufwand erfordern und eventuell von Hand mit einfachen Rechenhilfsmitteln durchführbar sind [5, 6, 7, 8, 9].

Für die Entwicklung der Datenverarbeitung in der analytischen Chemie sind zwei weitere Tendenzen maßgebend: Erstens die Anwendung von gut programmierbaren Tischrechnern, die außerdem Anschluß peripherer Geräte zulassen und damit zweitens die Entwicklung von Titrationsautomaten, die es gestatten, das umfangreich anfallende Datenmaterial digitalisiert einem auswertenden Rechner zuzuführen.

Die Voraussetzung für eine optimale Nutzung solcher halb- oder vollautomatischen Titrationssysteme ist allerdings eine detaillierte Kenntnis der chemisch-stöchiometrischen und damit der mathematisch formulierbaren Zusammenhänge bei einer potentiometrischen Titration. Dabei bedeutet eine vollständige mathematische Beschreibung einer Titration noch nicht, daß ein solcher Ansatz Titrationsdaten unmittelbar auf einem Digitalrechner simulieren läßt, denn oftmals unterscheiden sich die einzelnen Terme der Gleichungen nur so geringfügig, daß ihre Differenz im Rechner numerisch nicht mehr darstellbar ist. Aus diesem Grund sind für eine explizite Lösung der Bedingungsgleichungen chemisch sinnvolle Umformungen erforderlich, wenn man nicht von vornherein mit schrittweise arbeitenden Näherungsrechnungen, z.B. [ 10,11,12 ], wegen der Komplexität des chemischen Systems arbeiten muß.

Diese Arbeit befaßt sich im zweiten Teil mit der Berechnung von Titrationskurven und entwickelt im dritten Teil Auswerteverfahren für die Azidimetrie und Fällungsanalyse unter Anwendung der nichtlinearen Regression. Der vierte Teil beschäftigt sich mit dem kombinierten Einsatz von Tischrechnern mit Titrationsautomaten zu halb- bzw. vollautomatischen Systemen.

## 2. Berechnung von Titrationsdaten

### 2.1. Der Aktivitätskoeffizient

Der Aktivitätskoeffizient unterliegt im Verlauf einer jeden Titration einer Änderung, die als Funktion der Konzentration der beteiligten Ionen anzusehen ist, wenn bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gearbeitet wird. Für Titrationsen in verdünnten Lösungen sollen diese beiden letzten Voraussetzungen als gegeben angenommen werden. Die Ionenstärke [13]

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot z_i^2$$

kann dann durch Zusatz eines inerten Fremdelektrolyten so gewählt werden, daß das Titerreagens nur kleine Änderungen in  $I$  hervorruft ( sog. konstante Ionenstärke ).

Wenn diese Arbeitstechnik nicht angewendet werden kann ( z.B. wegen ungenügender Reinheit des Fremdelektrolyten oder seiner möglichen Wechselwirkungen mit der Vorlage oder auch bei der Bestimmung von Aziditätskonstanten in originären biologischen Proben ), muß die Ionenstärke wie oben und der Aktivitätskoeffizient nach einer der bestehenden Formeln ermittelt werden.

#### 2.1.1. Einrechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten

In dieser Arbeit werden die individuellen Aktivitätskoeffizienten [14] aus der von DAVIES [15] angegebenen Formel ( 1 ) berechnet, weil andere Ansätze bei den hier auftretenden höheren Ionenladungen nicht genügen [16] ( 25°C ).

$$-\lg f_z = 0.509 \cdot z^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 \cdot I \right) \quad (1)$$

Am Beispiel der heterovalenten Fällung vom Typ  $X_2A$  sei der Zusammenhang zwischen der thermodynamischen Konstanten ( 2 ) und dem Löslichkeitsprodukt ( 3 ) erläutert:

$$Kl = a_X^2 \cdot a_A \quad (2)$$

$$Kl = [X^+]^2 \cdot f_1^2 \cdot [A^{2-}] \cdot f_2$$

$$Ql = [X^+]^2 \cdot [A^{2-}] = \frac{Kl}{f_1^2 \cdot f_2} \quad (3)$$

Gleichung (3) stellt den rechnerischen Zusammenhang für den Übergang von der vorgegebenen thermodynamischen Konstanten zum Konzentrationsprodukt der Ionen dar. Man geht in der Praxis so vor, daß anfangs  $f_1 = f_2 = 1$ , also  $K_l = Q_l$  gesetzt wird und berechnet dann zyklisch solange neue  $f_1$  und  $f_2$ , bis gemäß (3) eine geforderte Genauigkeit, z.B. 0.01%, erreicht ist (4).

$$|K_l - Q_l \cdot f_1^2 \cdot f_2| < K_l \cdot 10^{-4} \quad (4)$$

Der mittlere Aktivitätskoeffizient ist in diesem Fall näherungsweise als das geometrische Mittel der individuellen Aktivitätskoeffizienten dargestellt [17].

$$f_{\pm,t} = (f_1^2 \cdot f_2)^{1/3}$$

Er wird zur Berechnung der Aktivität des potentialbestimmenden Ions herangezogen:

$$a_X = [X] \cdot f_{\pm}$$

$$pX = -\lg a_X.$$

## 2.1.2. Überprüfung des mittleren Aktivitätskoeffizienten im Verlauf einer potentiometrischen Titration

Der im vorigen Kapitel angegebene Rechenweg für die Berücksichtigung des mittleren Aktivitätskoeffizienten verlangte gerade im Falle höherwertiger Ionen eine zumindest grob quantitative Überprüfung an experimentellen Daten. Um zusätzlichen Versuchsaufwand z.B. durch Leitfähigkeitsmessungen während der Titration zu umgehen, wurde das folgende Verfahren entwickelt.

### 2.1.2.1. Azidimetrische Titrationsen

Die Definition des pH-Wertes [18] kann sofort als Bestimmungsgleichung für den mittleren Aktivitätskoeffizienten interpretiert werden (5) - (7). Mit der Näherung, daß für verdünnte Lösungen  $m_i \approx C_i$  und  $\gamma_i = f_i = f_{\pm}$  gesetzt werden kann, wird (5) in (6) überführt.

$$\text{pH}_s = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\lg(m_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}) \quad (5)$$

$$\text{pH}_s = -\lg([ \text{H}_3\text{O}^+ ] \cdot f_{\pm}) \quad (6)$$

$$f_{\pm} = 10^{-\text{pH}_s} / [ \text{H}_3\text{O}^+ ] \quad (7)$$

Gleichung (7) stellt die Arbeitsvorschrift dar:

1. Titrieren und die pH-Werte digital speichern.
2. Mit den Titrationsparametern die  $[ \text{H}_3\text{O}^+ ]$  für die entsprechenden Punkte der Titration berechnen.
3. Durch Division den mittleren Aktivitätskoeffizienten bestimmen.

In Gleichung (7) steht ein Standard-pH-Wert ( $\text{pH}_s$ ).

Die von einer Glaselektrode gemessenen pHm-Werte sind mit den Elektrodenfaktoren Steilheit  $\sigma$  und Potentialnullpunkt  $\text{pH}_0$  behaftet. Nach IUPAC-Empfehlungen erhält man diese durch Eichung der Elektrode mit NBS-Puffern [18].

Dann sind über die Beziehung

$$\text{pH}_s = \frac{\sigma}{\sigma} \cdot [\text{pHm} - 7] + \text{pH}_0 \quad (8)$$

unter Verwendung der Eichfaktoren die gesuchten  $\text{pH}_s$ -Werte erhältlich.

Da außerdem im alkalischen Bereich an der Glasmembran Austauschvorgänge mit Alkaliionen die indizierte Hydroxoniumionenaktivität verfälschen, muß Gleichung (7) korrigiert werden (9). Darin bedeutet  $K_N$  die Austauschkonstante zwischen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{Na}^+$  nach NICOLSKY [65]. Sie bewegt sich bei Glaselektroden zur pH-Messung in der Größenordnung von  $10^{-12}$ .

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{ind}} = f_{\pm} \cdot ([ \text{H}_3\text{O}^+ ] + K_N \cdot [ \text{Na}^+ ]) \quad (9)$$



$$K_N = [ \text{H}_3\text{O}^+ ] / [ \text{Na}^+ ]$$

( G = Glas, L = Lösung )

Durch Kombination von (7), (8) und (9) ergibt sich der funktionale Zusammenhang (10):

$$f_{\pm} = \frac{10^{\frac{5}{\sigma}} [7 - \text{pHm}] - \text{pH}_0}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_N \cdot [\text{Na}^+]} \quad (10)$$

Für den Fall, daß die Elektrodeneichparameter  $\sigma$  und  $\text{pH}_0$  in der Berechnung einer Titrationskurve von den realen Werten  $\sigma_r$  und  $\text{pH}_{0,r}$  abweichen, lassen sich folgende Voraussagen für das Verhalten des aus experimentellen Daten berechneten mittleren Aktivitätskoeffizienten  $f_{\pm}$  gegenüber seinem "realen" Wert  $f_{\pm,r}$  machen:

| Abweichung                      | Bereich              | $f_{\pm,r}$ | Bemerkung                                                                    |
|---------------------------------|----------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{pH}_0 > \text{pH}_{0,r}$ |                      | $> f_{\pm}$ | pHs-Kurve zur<br>pHt-Kurve parallel<br>verschoben                            |
| $\text{pH}_0 < \text{pH}_{0,r}$ |                      | $< f_{\pm}$ |                                                                              |
| $\sigma > \sigma_r$             | für $\text{pHm} < 7$ | $> f_{\pm}$ | Sprung im Verlauf<br>von $f_{\pm}$ im Bereich<br>von $\text{VR} = \text{VE}$ |
|                                 | $\text{pHm} > 7$     | $< f_{\pm}$ |                                                                              |
| $\sigma < \sigma_r$             | für $\text{pHm} < 7$ | $< f_{\pm}$ |                                                                              |
|                                 | $\text{pHm} > 7$     | $> f_{\pm}$ |                                                                              |

Wird der Alkalifehler nicht berücksichtigt, so sollte  $f_{\pm}$  ab ca.  $\text{pHm} = 9$  ansteigen, anstatt konstant zu bleiben bzw. - durch die Verdünnung bedingt - leicht abnehmen. Auf Grund der obigen Beziehungen kann bei einer kombinierten rechnerisch-graphischen Auswertung z.B. mit Tischrechner und Plotter (hier HP 9830) auf eine Elektrodeneichung ganz verzichtet werden.

Durch wiederholte Eingabe von  $\text{pH}_0$  und  $\sigma$ , Umformen nach (8) und Berechnen der theoretischen Titrationskurve  $\text{pH}_t$  mit einer der gängigen Prozeduren [19, 20] ist bei einer Differenz der beiden Titrationskurven sofort eine Korrektur für  $\text{pH}_0$  und für den Fall eines Sprungs im Verlauf von  $f_{\pm}$  eine Änderung für  $\sigma$  angebar. Bei einiger Übung gelingt ein Ausgleich innerhalb von fünf Korrekturen. Die Austauschkonstante für Natriumionen wird entsprechend der Herstellerangaben der Glaselektrode in die Rechnung einbezogen. Da für die Titration einer starken Säure mit Natronlauge die theoretische Berechnung des Aktivitätskoeffizienten  $f_{\pm,t}$  nach DEBYE-HÜCKEL gesichert ist [19, 20], wurden diese Beispiele zur Überprüfung des Verfahrens angewandt (Abb. 1, Tab. 1). Gleichzeitig wurde aus diesem Grunde versucht, ab  $\text{pH}_m > 9$  über Formel (9) für jeden Titrationspunkt  $K_N$  zu berechnen:

$$K_N = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{ind}} / f_{\pm,t} - [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Na}^+]} \quad (11)$$

Nach Umformen von  $\text{pH}_m$  in  $\text{pH}_s$  über Gleichung (8) ist

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{ind}} = 10^{-\text{pH}_s}.$$

Die übrigen Größen in Gleichung (11)  $f_{\pm,t}$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  und  $[\text{Na}^+]$  sind berechenbar. Die errechneten  $K_N$ -Werte sollten annähernd konstant sein. Tabelle 2 zeigt die aus der Titration von Mandelsäure berechneten  $K_N$ -Werte.

Berücksichtigt man die vielfache funktionale Abhängigkeit

$$f_{\pm} = F(K_N, \sigma, \text{pH}_0, \text{pH}_m(\text{VR}, K_a, \text{CA})),$$

worin  $\text{pH}_m$  noch mit Einstell- und Rundungsfehlern seitens der Elektrode und des Meßgerätes behaftet ist, so bestätigen die gefundenen Übereinstimmungen zwischen  $f_{\pm,r}$  und  $f_{\pm,t}$  die bisherige theoretische Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten  $f_{\pm,t}$  nach den Formeln von DAVIES oder DEBYE-HÜCKEL.

| VR   | pHs    | pHt    | pHs-pHt | $f_{\pm, r}$ | $f_{\pm, t}$ | $f_{\pm, r} - f_{\pm, t}$ |
|------|--------|--------|---------|--------------|--------------|---------------------------|
| 0.00 | 2.950  | 2.944  | 0.006   | 0.938        | 0.952        | -0.014                    |
| 0.20 | 3.020  | 3.013  | 0.007   | 0.934        | 0.949        | -0.015                    |
| 0.40 | 3.090  | 3.084  | 0.006   | 0.933        | 0.946        | -0.013                    |
| 0.60 | 3.160  | 3.156  | 0.004   | 0.934        | 0.943        | -0.009                    |
| 0.80 | 3.230  | 3.228  | 0.002   | 0.934        | 0.940        | -0.006                    |
| 1.00 | 3.300  | 3.299  | 0.001   | 0.934        | 0.937        | -0.003                    |
| 1.20 | 3.370  | 3.370  | -0.000  | 0.934        | 0.934        | 0.000                     |
| 1.40 | 3.440  | 3.441  | -0.001  | 0.933        | 0.931        | 0.002                     |
| 1.60 | 3.520  | 3.512  | 0.008   | 0.912        | 0.928        | -0.016                    |
| 1.80 | 3.590  | 3.585  | 0.005   | 0.914        | 0.925        | -0.011                    |
| 2.00 | 3.660  | 3.658  | 0.002   | 0.919        | 0.923        | -0.004                    |
| 2.20 | 3.740  | 3.734  | 0.006   | 0.908        | 0.920        | -0.012                    |
| 2.40 | 3.820  | 3.814  | 0.006   | 0.905        | 0.918        | -0.013                    |
| 2.60 | 3.910  | 3.899  | 0.011   | 0.892        | 0.916        | -0.024                    |
| 2.80 | 4.000  | 3.991  | 0.009   | 0.895        | 0.914        | -0.019                    |
| 3.00 | 4.110  | 4.095  | 0.015   | 0.879        | 0.912        | -0.033                    |
| 3.20 | 4.230  | 4.215  | 0.015   | 0.877        | 0.910        | -0.033                    |
| 3.40 | 4.380  | 4.362  | 0.018   | 0.871        | 0.908        | -0.037                    |
| 3.60 | 4.590  | 4.562  | 0.028   | 0.848        | 0.906        | -0.058                    |
| 3.80 | 4.950  | 4.895  | 0.055   | 0.795        | 0.904        | -0.109                    |
| 4.00 | 9.700  | 9.676  | 0.024   | 0.853        | 0.902        | -0.049                    |
| 4.20 | 10.790 | 10.780 | 0.010   | 0.879        | 0.901        | -0.022                    |
| 4.40 | 11.070 | 11.054 | 0.016   | 0.866        | 0.899        | -0.033                    |
| 4.60 | 11.230 | 11.216 | 0.014   | 0.869        | 0.898        | -0.029                    |
| 4.80 | 11.340 | 11.331 | 0.009   | 0.877        | 0.896        | -0.019                    |
| 5.00 | 11.430 | 11.419 | 0.011   | 0.872        | 0.895        | -0.023                    |
| 5.20 | 11.490 | 11.491 | -0.001  | 0.895        | 0.893        | 0.002                     |
| 5.40 | 11.550 | 11.550 | -0.000  | 0.893        | 0.892        | 0.001                     |
| 5.60 | 11.600 | 11.602 | -0.002  | 0.894        | 0.890        | 0.004                     |
| 5.80 | 11.650 | 11.646 | 0.004   | 0.881        | 0.889        | -0.008                    |
| 6.00 | 11.690 | 11.685 | 0.005   | 0.879        | 0.888        | -0.009                    |
| 6.20 | 11.720 | 11.721 | -0.001  | 0.888        | 0.887        | 0.001                     |
| 6.40 | 11.750 | 11.752 | -0.002  | 0.890        | 0.886        | 0.004                     |
| 6.60 | 11.780 | 11.781 | -0.001  | 0.886        | 0.885        | 0.001                     |
| 6.80 | 11.810 | 11.807 | 0.003   | 0.877        | 0.883        | -0.006                    |
| 7.00 | 11.830 | 11.831 | -0.001  | 0.884        | 0.882        | 0.002                     |
| 7.20 | 11.850 | 11.853 | -0.003  | 0.887        | 0.881        | 0.006                     |
| 7.40 | 11.870 | 11.873 | -0.003  | 0.887        | 0.880        | 0.007                     |
| 7.60 | 11.890 | 11.892 | -0.002  | 0.884        | 0.879        | 0.005                     |
| 7.80 | 11.910 | 11.910 | 0.000   | 0.878        | 0.878        | 0.000                     |
| 8.00 | 11.930 | 11.926 | 0.004   | 0.869        | 0.877        | -0.008                    |

Tabelle 1:

Rechnerisch-graphischer Ausgleich der mittleren Titrationskurve aus  
40 Probenwechseltitrationen.

Vorlage: 20.00 ml 0.01992 Mol/l Mandelsäure  
+ 14.0 ml Wasser, bidestilliert

Titrans: 0.1 Mol/l NaOH, VE = 3.984

Kombinierte Glaselektrode:  $K_N = 8.6 \cdot 10^{-12}$ ,  $pH_0 = 6.85$ ,  $\sigma = 58.0$

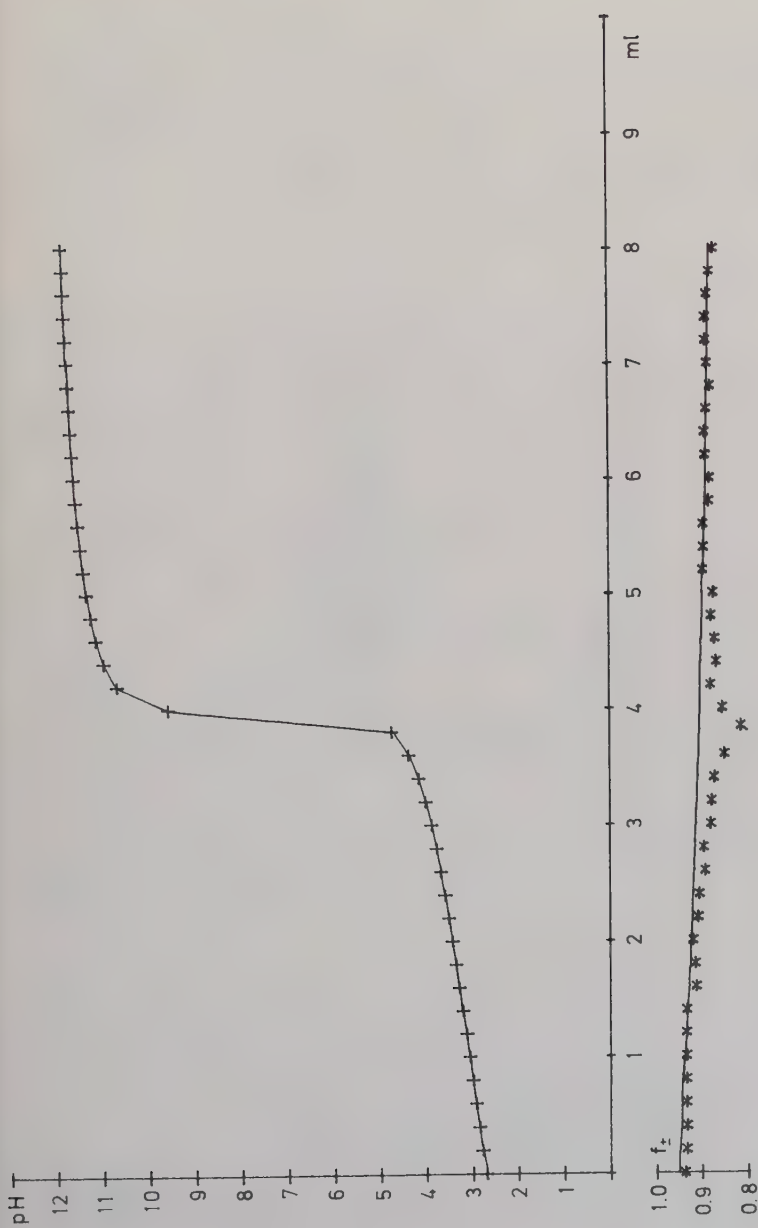


Abb. 1: Titration von Mandelsäure (s. Tab. 1)

Durchgezogene Linien: theoretisch berechnete Kurve

Tabelle 2:

Berechnung der NICOLSKY-Konstante aus dem zweiten Teil der Titration von Mandelsäure ( s.Tab.1 ).

| VR          | $K_N$     |
|-------------|-----------|
| 5.20        | 9.154E-12 |
| 5.40        | 8.814E-12 |
| 5.60        | 9.570E-12 |
| 5.80        | 6.843E-12 |
| 6.00        | 6.710E-12 |
| 6.20        | 8.742E-12 |
| 6.40        | 9.226E-12 |
| 6.60        | 8.722E-12 |
| 6.80        | 7.735E-12 |
| 7.00        | 8.808E-12 |
| 7.20        | 9.280E-12 |
| 7.40        | 9.314E-12 |
| 7.60        | 9.033E-12 |
| 7.80        | 8.527E-12 |
| 8.00        | 7.863E-12 |
| Mittelwert: | 8.556E-12 |

### 2.1.2.2. Fällungstitrationen

Beim Übergang zu Fällungstitrationen gilt für die gemessene Potentialdifferenz Gleichung (12):

$$\Delta E = E_0^* + s \cdot \lg(CX \cdot f_{\pm}) \quad (12)$$

$$f_{\pm} = 10^{(\Delta E - E_0^*)/s} / CX$$

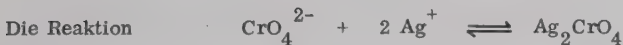
Das komplexe Standardpotential der Meßanordnung wird aus der Differenz einer gemessenen Potentialdifferenz  $\Delta E$  und dem dazugehörigen berechneten pX-Wert ermittelt. Der NERNST-Faktor  $s$  kann - wenn erforderlich - wie bei azidimetrischen Titrationen angeglichen werden. Die hier verwendete Silberindikatorelektrode zeigt jedoch genau NERNST'sches Verhalten.

Als Modelltitration zur Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten in Gegenwart eines zweifach geladenen Ions wurde die Fällung von Silberionen mit Chromationen (Typ  $X_2A$ ) und deren Umkehrung (Typ  $AX_2$ ) durchgeführt. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Ergebnisse der dazugehörigen Berechnungen (Tab. 3 und 4) in graphischer Darstellung.

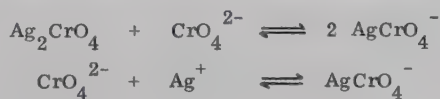
Für die Titration mit Vorlage von Silberionen stimmt der aus dem Experiment ermittelte mittlere Aktivitätskoeffizient gut mit dem aus der DAVIES-Formel berechneten überein.

Im zweiten Fall ergibt sich im Bereich vor dem Äquivalenzpunkt eine geringe Abweichung. Diese ist möglicherweise auf die Bildung von  $AgCrO_4^-$  zurückzuführen, denn man findet

$$[Ag^+]_{gem} > [Ag^+]_{ber}.$$



wird demnach in geringem Maße von den Gleichgewichten



beeinflusst.

| VR    | $\Delta E_m$ | $\Delta E_t$ | $\Delta E_m - \Delta E_t$ | $f_{\pm, r}$ | $f_{\pm, t}$ | $f_{\pm, r} - f_{\pm, t}$ |
|-------|--------------|--------------|---------------------------|--------------|--------------|---------------------------|
| 0.00  | 307.675      | 307.844      | -0.169                    | 0.768        | 0.765        | 0.003                     |
| 0.25  | 306.250      | 306.250      | -0.000                    | 0.766        | 0.766        | 0.000                     |
| 0.50  | 304.650      | 304.656      | -0.006                    | 0.766        | 0.767        | -0.001                    |
| 0.75  | 303.075      | 302.988      | 0.087                     | 0.770        | 0.767        | 0.003                     |
| 1.00  | 301.450      | 301.236      | 0.214                     | 0.774        | 0.768        | 0.006                     |
| 1.25  | 299.600      | 299.389      | 0.211                     | 0.775        | 0.769        | 0.006                     |
| 1.50  | 297.675      | 297.434      | 0.241                     | 0.777        | 0.770        | 0.007                     |
| 1.75  | 295.700      | 295.355      | 0.345                     | 0.781        | 0.770        | 0.011                     |
| 2.00  | 293.650      | 293.132      | 0.518                     | 0.787        | 0.771        | 0.016                     |
| 2.25  | 291.175      | 290.741      | 0.434                     | 0.785        | 0.772        | 0.013                     |
| 2.50  | 288.725      | 288.150      | 0.575                     | 0.790        | 0.772        | 0.018                     |
| 2.75  | 285.850      | 285.317      | 0.533                     | 0.789        | 0.773        | 0.016                     |
| 3.00  | 282.775      | 282.188      | 0.587                     | 0.792        | 0.774        | 0.018                     |
| 3.25  | 279.300      | 278.684      | 0.616                     | 0.793        | 0.775        | 0.018                     |
| 3.50  | 275.475      | 274.696      | 0.779                     | 0.799        | 0.775        | 0.024                     |
| 3.75  | 270.725      | 270.055      | 0.670                     | 0.796        | 0.776        | 0.020                     |
| 4.00  | 265.300      | 264.486      | 0.814                     | 0.802        | 0.777        | 0.025                     |
| 4.25  | 258.475      | 257.497      | 0.978                     | 0.807        | 0.777        | 0.030                     |
| 4.50  | 249.050      | 248.057      | 0.993                     | 0.809        | 0.778        | 0.031                     |
| 4.75  | 234.300      | 233.428      | 0.872                     | 0.805        | 0.779        | 0.026                     |
| 5.00  | 204.450      | 204.677      | -0.227                    | 0.772        | 0.779        | -0.007                    |
| 5.25  | 180.300      | 180.662      | -0.362                    | 0.764        | 0.775        | -0.011                    |
| 5.50  | 171.225      | 171.383      | -0.158                    | 0.766        | 0.771        | -0.005                    |
| 5.75  | 165.725      | 166.038      | -0.313                    | 0.757        | 0.766        | -0.009                    |
| 6.00  | 162.150      | 162.329      | -0.179                    | 0.757        | 0.762        | -0.005                    |
| 6.25  | 159.600      | 159.510      | 0.090                     | 0.761        | 0.759        | 0.002                     |
| 6.50  | 157.125      | 157.248      | -0.123                    | 0.751        | 0.755        | -0.004                    |
| 6.75  | 155.325      | 155.364      | -0.039                    | 0.750        | 0.751        | -0.001                    |
| 7.00  | 153.825      | 153.758      | 0.067                     | 0.750        | 0.748        | 0.002                     |
| 7.25  | 152.475      | 152.360      | 0.115                     | 0.748        | 0.745        | 0.003                     |
| 7.50  | 151.125      | 151.126      | -0.001                    | 0.742        | 0.742        | 0.000                     |
| 7.75  | 150.050      | 150.023      | 0.027                     | 0.740        | 0.739        | 0.001                     |
| 8.00  | 149.175      | 149.028      | 0.147                     | 0.741        | 0.737        | 0.004                     |
| 8.25  | 148.275      | 148.123      | 0.152                     | 0.738        | 0.734        | 0.004                     |
| 8.50  | 147.600      | 147.295      | 0.305                     | 0.740        | 0.731        | 0.009                     |
| 8.75  | 146.900      | 146.532      | 0.368                     | 0.740        | 0.729        | 0.011                     |
| 9.00  | 146.075      | 145.826      | 0.249                     | 0.734        | 0.727        | 0.007                     |
| 9.25  | 145.500      | 145.169      | 0.331                     | 0.734        | 0.725        | 0.009                     |
| 9.50  | 144.850      | 144.556      | 0.294                     | 0.731        | 0.722        | 0.009                     |
| 9.75  | 144.425      | 143.981      | 0.444                     | 0.733        | 0.720        | 0.013                     |
| 10.00 | 143.975      | 143.441      | 0.534                     | 0.734        | 0.718        | 0.016                     |

Tabelle 3:

Rechnerisch-graphischer Ausgleich der mittleren Titrationskurve aus  
40 Probenwechsler-titrationsen.

Vorlage: 5.00 ml 0.1008 Mol/l  $\text{AgNO}_3$   
+ 20.0 ml Wasser, bidestilliert

Titrans: 0.1022 N- $\text{K}_2\text{CrO}_4$

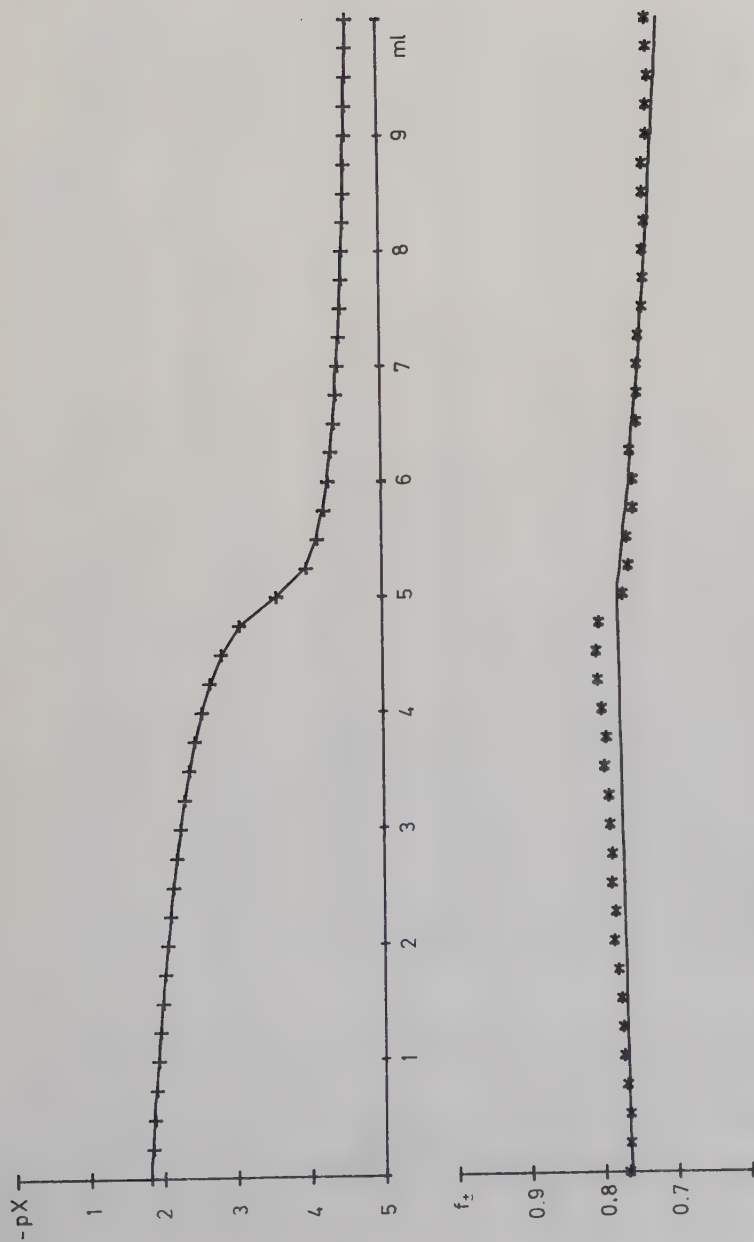


Abb. 2: Fällungstitration  $X_2A$  ( s. Tab. 3 )

| VR    | $\Delta E_m$ | $\Delta E_t$ | $\Delta E_m - \Delta E_t$ | $f_{\pm, r}$ | $f_{\pm, t}$ | $f_{\pm, r} - f_{\pm, t}$ |
|-------|--------------|--------------|---------------------------|--------------|--------------|---------------------------|
| 0.00  | 147.225      | 144.528      | 2.697                     | 0.832        | 0.734        | 0.098                     |
| 0.25  | 148.125      | 145.318      | 2.807                     | 0.821        | 0.736        | 0.085                     |
| 0.50  | 148.525      | 146.107      | 2.418                     | 0.811        | 0.738        | 0.073                     |
| 0.75  | 148.975      | 146.936      | 2.039                     | 0.802        | 0.741        | 0.061                     |
| 1.00  | 149.575      | 147.809      | 1.766                     | 0.796        | 0.743        | 0.053                     |
| 1.25  | 150.200      | 148.733      | 1.467                     | 0.789        | 0.745        | 0.044                     |
| 1.50  | 150.725      | 149.713      | 1.012                     | 0.778        | 0.748        | 0.030                     |
| 1.75  | 151.525      | 150.764      | 0.761                     | 0.772        | 0.750        | 0.022                     |
| 2.00  | 152.375      | 151.888      | 0.487                     | 0.767        | 0.752        | 0.015                     |
| 2.25  | 153.300      | 153.103      | 0.197                     | 0.760        | 0.755        | 0.005                     |
| 2.50  | 154.475      | 154.427      | 0.048                     | 0.758        | 0.757        | 0.001                     |
| 2.75  | 155.850      | 155.883      | -0.033                    | 0.758        | 0.759        | -0.001                    |
| 3.00  | 157.275      | 157.503      | -0.228                    | 0.755        | 0.762        | -0.007                    |
| 3.25  | 158.850      | 159.332      | -0.482                    | 0.750        | 0.764        | -0.014                    |
| 3.50  | 160.875      | 161.436      | -0.561                    | 0.750        | 0.766        | -0.016                    |
| 3.75  | 163.100      | 163.916      | -0.816                    | 0.745        | 0.769        | -0.024                    |
| 4.00  | 166.025      | 166.945      | -0.920                    | 0.744        | 0.771        | -0.027                    |
| 4.25  | 169.825      | 170.842      | -1.017                    | 0.744        | 0.774        | -0.030                    |
| 4.50  | 175.225      | 176.316      | -1.091                    | 0.744        | 0.776        | -0.032                    |
| 4.75  | 184.550      | 185.444      | -0.894                    | 0.752        | 0.778        | -0.026                    |
| 5.00  | 206.875      | 206.984      | -0.109                    | 0.776        | 0.779        | -0.003                    |
| 5.25  | 233.475      | 234.163      | -0.688                    | 0.757        | 0.777        | -0.020                    |
| 5.50  | 248.050      | 248.432      | -0.382                    | 0.763        | 0.774        | -0.011                    |
| 5.75  | 257.150      | 257.454      | -0.304                    | 0.762        | 0.771        | -0.009                    |
| 6.00  | 263.825      | 263.996      | -0.171                    | 0.764        | 0.769        | -0.005                    |
| 6.25  | 268.900      | 269.103      | -0.203                    | 0.760        | 0.766        | -0.006                    |
| 6.50  | 273.150      | 273.276      | -0.126                    | 0.760        | 0.764        | -0.004                    |
| 6.75  | 276.575      | 276.792      | -0.217                    | 0.755        | 0.761        | -0.006                    |
| 7.00  | 279.600      | 279.824      | -0.224                    | 0.752        | 0.759        | -0.007                    |
| 7.25  | 282.275      | 282.481      | -0.206                    | 0.751        | 0.757        | -0.006                    |
| 7.50  | 284.700      | 284.842      | -0.142                    | 0.750        | 0.755        | -0.005                    |
| 7.75  | 286.750      | 286.963      | -0.213                    | 0.746        | 0.753        | -0.007                    |
| 8.00  | 288.750      | 288.884      | -0.134                    | 0.747        | 0.751        | -0.004                    |
| 8.25  | 290.600      | 290.638      | -0.038                    | 0.748        | 0.749        | -0.001                    |
| 8.50  | 292.275      | 292.249      | 0.026                     | 0.748        | 0.747        | 0.001                     |
| 8.75  | 293.750      | 293.736      | 0.014                     | 0.745        | 0.745        | 0.000                     |
| 9.00  | 295.000      | 295.117      | -0.117                    | 0.740        | 0.743        | -0.003                    |
| 9.25  | 296.425      | 296.404      | 0.021                     | 0.742        | 0.742        | 0.000                     |
| 9.50  | 297.700      | 297.608      | 0.092                     | 0.743        | 0.740        | 0.003                     |
| 9.75  | 298.775      | 298.737      | 0.038                     | 0.740        | 0.739        | 0.001                     |
| 10.00 | 299.800      | 299.800      | -0.000                    | 0.737        | 0.737        | 0.000                     |

Tabelle 4:

Rechnerisch-graphische Ausgleichung der mittleren Titrationskurve aus  
40 Probenwechseltitrationen.

Vorlage: 5.00 ml 0.0993 N- $K_2CrO_4$   
+ 20.0 ml Wasser, bidestilliert

Titrans: 0.1008 Mol/l  $AgNO_3$

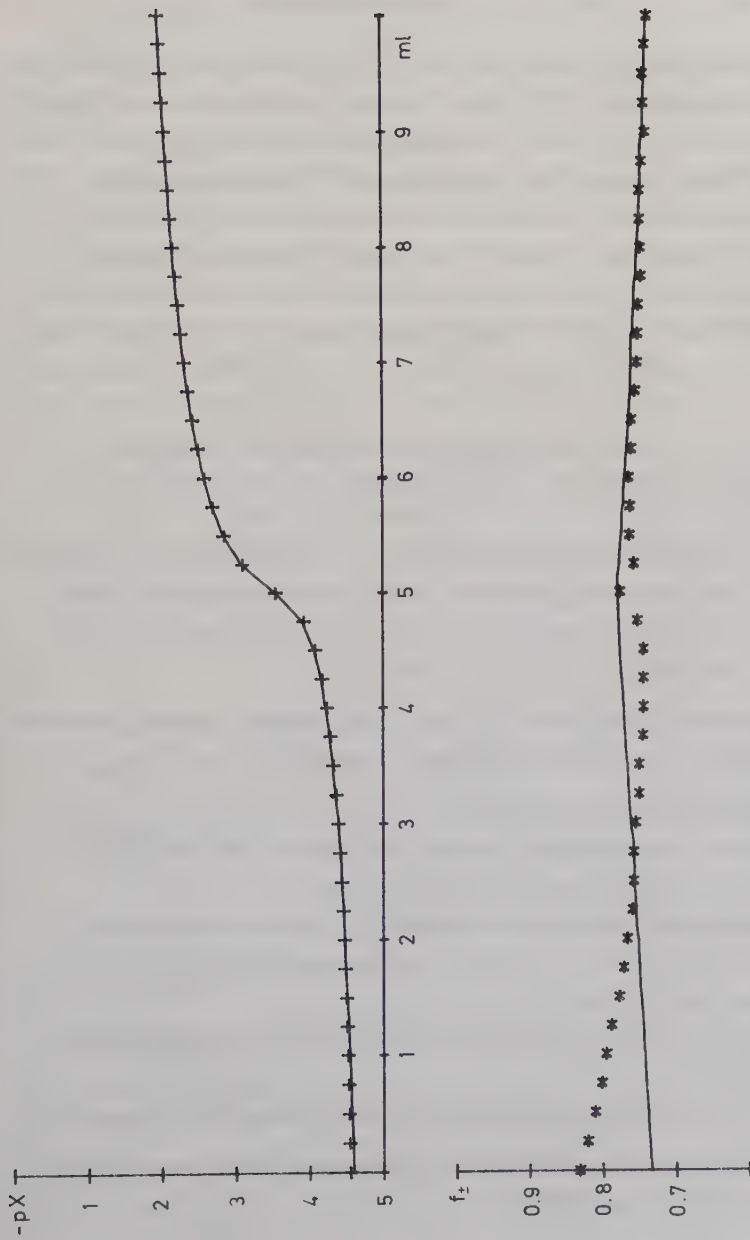


Abb. 3: Fällungstitration  $AX_2$  ( s. Tab. 4 )

## 2.2. Analyse von Polynomen zur Konzentrationsberechnung

Bei der hier beschriebenen Berechnung von Titrationskurven treten zur Bestimmung von analytischen Größen ( $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , CN) Polynome vom Grade  $g \geq 3$  auf. Diese besitzen also maximal  $g$  positive reelle Nullstellen, von denen lediglich eine die chemische Lösung darstellen kann, welche nach dem Näherungsverfahren von NEWTON-RAPHSON ermittelt wird. Dazu bedarf es eines Eingangswertes, der eine sichere und schnelle Annäherung an die gesuchte Nullstelle gewährleistet. Für die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base können noch aus dem mathematischen Ansatz des entsprechenden Polynoms ( $g = 3$ ) erste Näherungen gezogen werden [20]. Es sei hier für diesen Fall angemerkt, daß nach der DESCARTESchen Zeichenregel [21] aus den Vorzeichen der Polynomkoeffizienten die Existenz einer positiven und zweier negativer Nullstellen vorausgesagt werden kann [59]. Da der Grad des Polynoms ungerade ist, muß mindestens eine reelle Nullstelle existieren.

Bei allen höheren Polynomen sind die Vorzeichen der Koeffizienten nicht abschätzbar, deshalb ist eine Entscheidung über die Vorzeichen der Wurzeln nicht zu treffen. Im Verlauf einer Titration erhält man für jeden Reagenszusatz neue Polynomkoeffizienten, so daß eine Schar von Polynomen resultiert.

Die Untersuchungen dieser Polynomscharen wurden mit dem Tischrechner HP 9830 unter Anwendung entsprechend formulierter Programme wie folgt geführt:

1. Berechnung der Polynomkoeffizienten.
2. Ermittlung aller Wendepunkte, Extrema und Nullstellen nach NEWTON-RAPHSON bis zur Stellengenauigkeit des Rechners.
3. Berechnung des zugehörigen Funktionswertes nach dem HORNER-Schema. Soweit erforderlich ( $g > 4$ ) mußten vorab auch die Ableitungen der Polynome analysiert werden.
4. Beurteilung des Polynomverlaufes nach chemisch-stöchiometrischen Gesichtspunkten.
5. Auswahl von numerisch günstigen Näherungswerten für das Iterationsverfahren.

Die Ergebnisse und Anwendungen bei der Berechnung von Titrationsen sind in den folgenden Abschnitten angeführt.

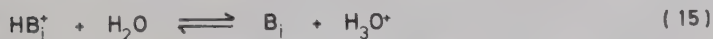
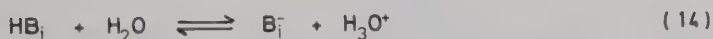
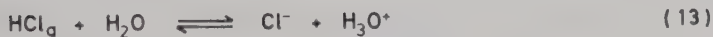
### 2.3. Berechnung von Simultantitrationen

Für die Berechnung einfacher azidimetrischer Titrationsen sind seit langem mathematische Ansätze bekannt [22-25]. Diese wurden seither sämtlichst auf Digitalrechnern numerisch realisiert und mit experimentellen Daten verglichen. Da es heute möglich ist, nach dem Volumen differenzierte Titrationskurven aufzunehmen, werden Mischungen von Säuren nun leichter analysierbar. Um die Bedingungen und Auswertefehler einer solchen Titration beurteilen zu können, ist die mathematische Abfassung für mögliche Modellsysteme erforderlich. Hier sollen die Titrationsen einer starken Säure neben bis zu drei schwachen Säuren und die von carbonathaltiger Lauge berechnet werden.

#### 2.3.1. Schwache einprotonige Säuren neben einer starken Säure

Zunächst sollen in Gegenwart einer starken Säure (13)  $n$  ungeladene (14) oder geladene (15) schwache Säuren mit einer starken Base titriert werden.

Beim Lösen der Säuren in Wasser stellen sich die Gleichgewichte (13)-(15) ein:



$$i = 1, \dots, n.$$

Dabei gilt quantitativ:

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

$$Q_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

$$K_{a_i} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{B_i}}{a_{HB_i}} \quad (16)$$

$$Q_{a_i} = \frac{[H_3O^+] \cdot [B^-]_i}{[HB]_i} = K_{a_i} \quad (16a)$$

$$Q_{a_i} = \frac{[H_3O^+] \cdot [B]_i}{[HB^+]_i} = K_{a_i} / f_{\pm}^2 \quad (16b)$$

$$CB_i = [B^-]_i + [HB]_i \quad (17a)$$

$$CB_i = [B]_i + [HB^+]_i \quad (17b)$$

$$CO = [H^+ Cl^-]$$

$$CT = [Na^+ OH^-]$$

Die Elektroneutralität wird im Falle a) beschrieben durch

$$[H_3O^+] + CT + \sum_{i=1}^n [HB]_i = \sum_{i=1}^n CB_i + CO + [OH^-]$$

Aus (17a) wird

$$\sum [B^-]_i = \sum CB_i - \sum [HB]_i$$

substituiert:

$$CO - CT = [H_3O^+] - \frac{Q_w}{[H_3O^+]} - \sum [B^-]_i \quad (18a)$$

Für geladene schwache Säuren gilt entsprechend:

$$CO - CT = [H_3O^+] - \frac{Q_w}{[H_3O^+]} - \sum [B]_i \quad (18b)$$

Gleichung (18a) ist bis auf die Ladung von  $[B^-]_i$  mit (18b) identisch. Aus (16) und (17) erhält man (19). Einsetzen in (18) ergibt (20).

$$[B^-]_i = \frac{CB_i \cdot Q_{a_i}}{[H_3O^+] + Q_{a_i}} \quad (19)$$

$$CO - CT = [H_3O^+] - \frac{Q_w}{[H_3O^+]} - \sum_{i=1}^n \frac{CB_i \cdot Q_{a_i}}{[H_3O^+] + Q_{a_i}} \quad (20)$$

Die Ladung der schwachen Säure wirkt sich also lediglich auf die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten aus, welcher über (16a) und (16b) in die Rechnung einbezogen wird.

Die Ionenstärke der Lösung umfaßt für Fall a) und b)

$$I = ([H_3O^+] + [OH^-] + CO + CT + Bas_i)/2 .$$

$$a) \quad Bas_i = \sum [B^-]_i$$

$$b) \quad = 2\sum CB_i - \sum [B^-]_i$$

Die Auflösung von (20) nach fallenden Potenzen von  $[H_3O^+]$  ergibt stets ein Polynom vom Grade  $g = n + 2$ .

Tabelle 5 gibt die Koeffizienten für  $n = 1, 2, 3$  an. Die darauffolgende Tabelle 6 enthält zum Vergleich die Polynomkoeffizienten für  $n = 1, 2, 3$  schwache Säuren in Abwesenheit einer starken Säure. Die Bildung der Polynomkoeffizienten für die Berechnung in Gegenwart einer starken Säure läßt sich aus der Simultantitration schwacher Säuren also dadurch ableiten, daß zusätzlich von jedem geklammerten Konzentrationsterm die Konzentration der starken Säure subtrahiert wird.

Die Untersuchung der Polynome der Tabellen 5 und 6 führte zu folgenden Ergebnissen:

Sämtliche Polynome besitzen nur eine einzige positive Nullstelle, die die chemische Lösung darstellt. Dies ist für deren numerische Bestimmung von außerordentlichem Vorteil, da ja alle negativen Lösungen verworfen werden können. Eine Auswahl zwischen mehreren positiven Nullstellen entfällt.

Die Form des Polynomverlaufs ändert sich in Gegenwart einer starken Säure nur geringfügig.

Am Beginn einer Titration liegt nahe unterhalb der positiven Nullstelle ein Minimum des Polynoms.

Dies erfordert einen Eingangswert in das NEWTON'sche Iterationsverfahren, der möglichst höher als die zu erwartende Lösung liegt.

Für praktische Berechnungen von Titrationskurven sind darum die Anfangskonzentrationen geeignete erste Näherungswerte für die Hydroxoniumionenkonzentration.

In Gegenwart einer starken Säure wählt man deren Anfangskonzentration ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0$ ). Fehlt diese, so ist die Anfangskonzentration der schwachen Säure mit dem kleinsten pK-Wert anzusetzen.

Die Abbildungen 4 und 5 geben Beispiele für die theoretische Berechnung von Simultantitrationen. Sie enthalten zusätzlich die einmal differenzierte Kurve. Abbildung 4a vergleicht den theoretischen Ansatz mit der praktischen Titration von Mandelsäure, 4-Nitrophenol und Ammoniumchlorid mit Natronlauge. Die Titrationsdaten und Abweichungen sind in Tabelle 6a abgedruckt.

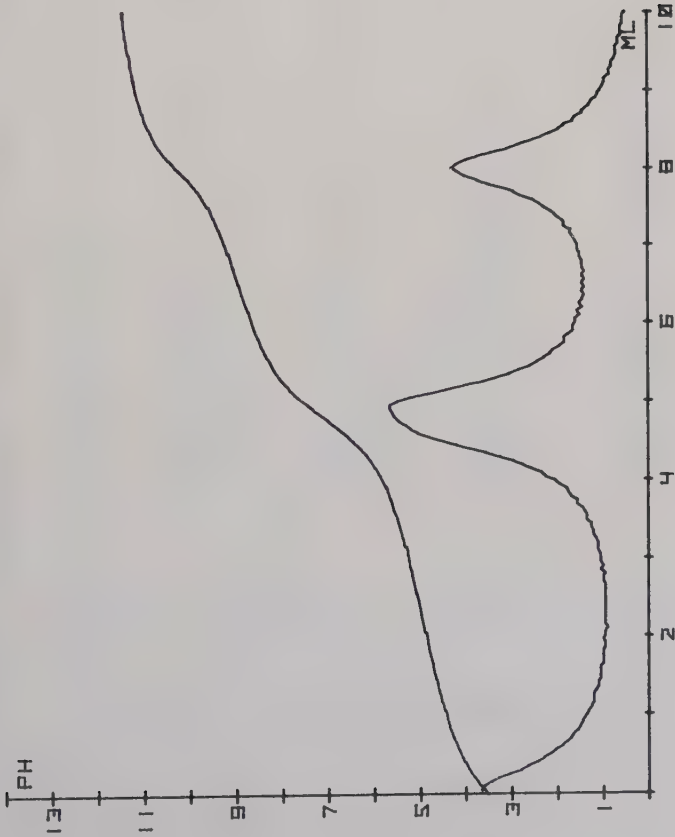
Tabelle 5: Polynomkoeffizienten für n schwache Säuren neben einer starken Säure (C0) nach Gleichung (20).

|       | n = 1                    | n = 2                                                          | n = 3                                                                                                                             |
|-------|--------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $h^5$ | -                        | -                                                              | 1                                                                                                                                 |
| $h^4$ | -                        | 1                                                              | $Q1 + Q2 + Q3 + (CT - C0)$                                                                                                        |
| $h^3$ | 1                        | $Q1 + Q2 + (CT - C0)$                                          | $Q1 (CT - C1 - C0)$<br>$+ Q2 (CT - C2 - C0)$<br>$+ Q3 (CT - C3 - C0)$<br>$+ Q1 Q2 + Q1 Q3 + Q2 Q3 - Qw$                           |
| $h^2$ | $Q1 + (CT - C0)$         | $Q1 (CT - C1 - C0)$<br>$+ Q2 (CT - C2 - C0)$<br>$+ Q1 Q2 - Qw$ | $Q1 Q2 (CT - C1 - C2 - C0)$<br>$+ Q1 Q3 (CT - C1 - C3 - C0)$<br>$+ Q2 Q3 (CT - C2 - C3 - C0)$<br>$+ Q1 Q2 Q3 - Qw (Q1 + Q2 + Q3)$ |
| $h$   | $Q1 (CT - C1 - C0) - Qw$ | $Q1 Q2 (CT - C1 - C2 - C0)$<br>$- Qw (Q1 + Q2)$                | $Q1 Q2 Q3 (CT - C1 - C2 - C3 - C0)$<br>$- Qw (Q1 Q2 + Q1 Q3 + Q2 Q3)$                                                             |
|       | $- Q1 Qw$                | $- Q1 Q2 Qw$                                                   | $- Q1 Q2 Q3 Qw$                                                                                                                   |

Tabelle 6: Polynomkoeffizienten für n schwache Säuren nebeneinander.

|       | n = 1               | n = 2                                                | n = 3                                                                                                              |
|-------|---------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $h^5$ | -                   | -                                                    | 1                                                                                                                  |
| $h^4$ | -                   | 1                                                    | $Q1 + Q2 + Q3 + CT$                                                                                                |
| $h^3$ | 1                   | $Q1 + Q2 + CT$                                       | $Q1 (CT - C1)$<br>$+ Q2 (CT - C2)$<br>$+ Q3 (CT - C3)$<br>$+ Q1 Q2 + Q1 Q3 - Qw$                                   |
| $h^2$ | $Q1 + CT$           | $Q1 (CT - C1)$<br>$+ Q2 (CT - C2)$<br>$+ Q1 Q2 - Qw$ | $Q1 Q2 (CT - C1 - C2)$<br>$+ Q1 Q3 (CT - C1 - C3)$<br>$+ Q2 Q3 (CT - C2 - C3)$<br>$+ Q1 Q2 Q3 - Qw (Q1 + Q2 + Q3)$ |
| $h$   | $Q1 (CT - C1) - Qw$ | $Q1 Q2 (CT - C1 - C2)$<br>$- Qw (Q1 + Q2)$           | $Q1 Q2 Q3 (CT - C1 - C2 - C3)$<br>$- Qw (Q1 Q2 + Q1 Q3 + Q2 Q3)$                                                   |
|       | $- Q1 Qw$           | $- Q1 Q2 Qw$                                         | $- Q1 Q2 Q3 Qw$                                                                                                    |

TITRATIONSKURVE  
(SIMULTANTITRATIONEN)



C0 = 0.0000  
 C1 = 0.0090  
 C2 = 0.0010  
 C3 = 0.0060  
 CR = 0.1000  
 VA = 50.00  
 PK1 = 5.00  
 PK2 = 7.00  
 PK3 = 9.00

Abb. 4

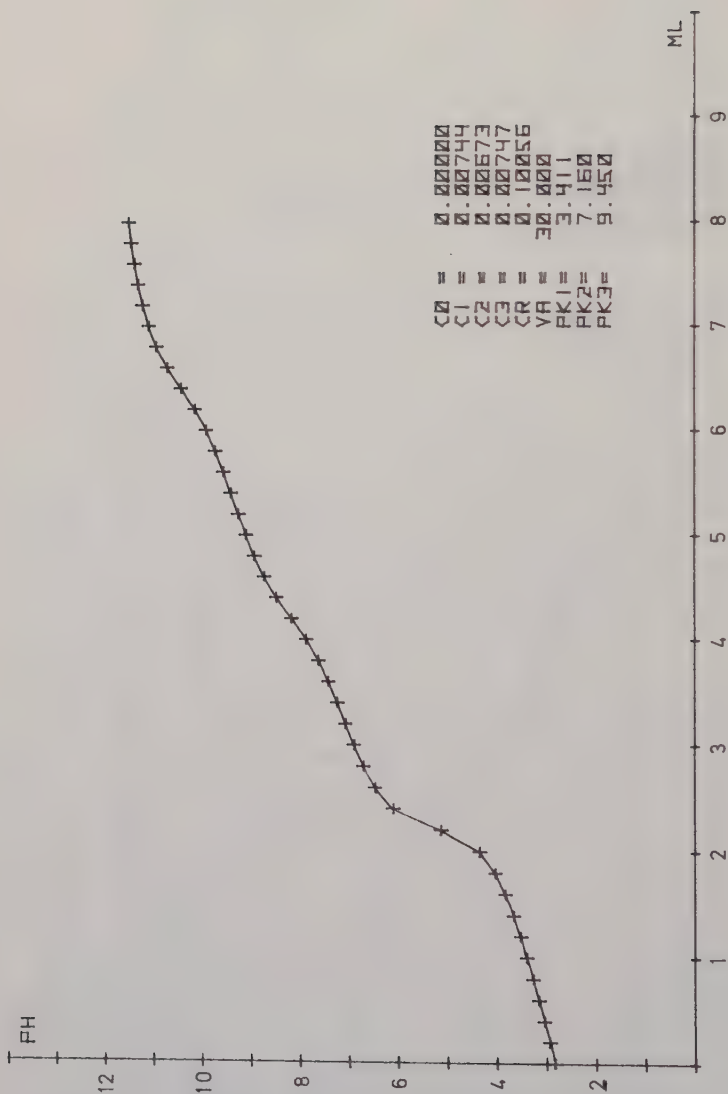


Abb. 4a: Simultantitration von Mandelsäure, 4-Nitrophenol und Ammoniumchlorid ( + ) im Vergleich mit der theoretischen Berechnung. Komb. Glaselektrode  $\text{pH}_0$  6.94,  $\sigma = 58.5$

| VR  | pHm    | pHs    | pHt    | pHs - pHt |
|-----|--------|--------|--------|-----------|
| 0.0 | 2.946  | 2.842  | 2.822  | 0.021     |
| 0.2 | 3.042  | 2.939  | 2.930  | 0.010     |
| 0.4 | 3.148  | 3.046  | 3.042  | 0.004     |
| 0.6 | 3.260  | 3.160  | 3.158  | 0.002     |
| 0.8 | 3.374  | 3.275  | 3.276  | -0.002    |
| 1.0 | 3.498  | 3.400  | 3.399  | 0.001     |
| 1.2 | 3.622  | 3.526  | 3.530  | -0.004    |
| 1.4 | 3.762  | 3.667  | 3.673  | -0.006    |
| 1.6 | 3.927  | 3.834  | 3.838  | -0.005    |
| 1.8 | 4.135  | 4.044  | 4.048  | -0.004    |
| 2.0 | 4.447  | 4.359  | 4.363  | -0.003    |
| 2.2 | 5.223  | 5.144  | 5.146  | -0.003    |
| 2.4 | 6.188  | 6.119  | 6.127  | -0.007    |
| 2.6 | 6.549  | 6.484  | 6.489  | -0.005    |
| 2.8 | 6.784  | 6.722  | 6.725  | -0.003    |
| 3.0 | 6.973  | 6.913  | 6.915  | -0.003    |
| 3.2 | 7.145  | 7.087  | 7.088  | -0.001    |
| 3.4 | 7.313  | 7.256  | 7.256  | 0.000     |
| 3.6 | 7.494  | 7.439  | 7.434  | 0.006     |
| 3.8 | 7.693  | 7.640  | 7.635  | 0.005     |
| 4.0 | 7.942  | 7.892  | 7.881  | 0.011     |
| 4.2 | 8.244  | 8.197  | 8.188  | 0.010     |
| 4.4 | 8.547  | 8.504  | 8.503  | 0.001     |
| 4.6 | 8.793  | 8.752  | 8.759  | -0.007    |
| 4.8 | 8.993  | 8.955  | 8.962  | -0.008    |
| 5.0 | 9.164  | 9.127  | 9.135  | -0.007    |
| 5.2 | 9.320  | 9.285  | 9.291  | -0.006    |
| 5.4 | 9.469  | 9.436  | 9.441  | -0.005    |
| 5.6 | 9.624  | 9.592  | 9.593  | -0.001    |
| 5.8 | 9.791  | 9.761  | 9.758  | 0.004     |
| 6.0 | 9.980  | 9.952  | 9.946  | 0.006     |
| 6.2 | 10.209 | 10.184 | 10.176 | 0.007     |
| 6.4 | 10.487 | 10.465 | 10.462 | 0.002     |
| 6.6 | 10.770 | 10.751 | 10.754 | -0.003    |
| 6.8 | 10.989 | 10.972 | 10.977 | -0.005    |
| 7.0 | 11.148 | 11.133 | 11.136 | -0.004    |
| 7.2 | 11.272 | 11.258 | 11.256 | 0.003     |
| 7.4 | 11.364 | 11.351 | 11.349 | 0.002     |
| 7.6 | 11.441 | 11.429 | 11.426 | 0.003     |
| 7.8 | 11.507 | 11.496 | 11.491 | 0.005     |
| 8.0 | 11.559 | 11.548 | 11.546 | 0.002     |

Tabelle 6 a:      Simultantitration.      Numerische Daten zu Abb. 4a.

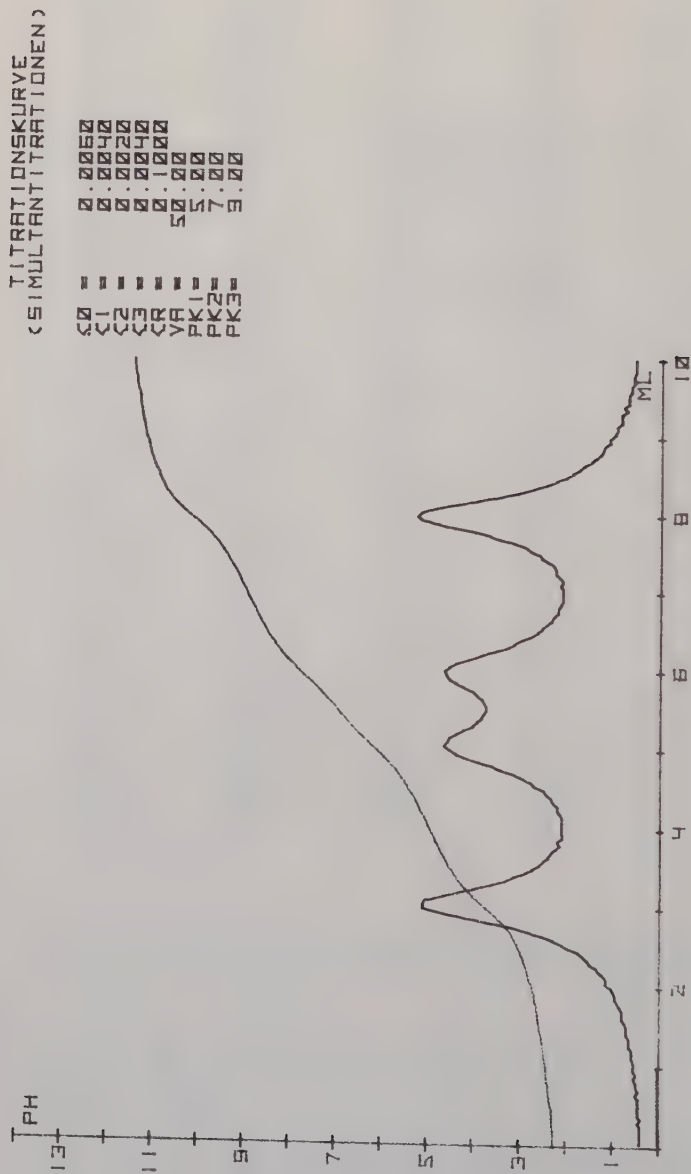


Abb. 5

### 2.3.2. Polyvalente Säure neben einer starken Säure

Die Berechnung für schwache polyvalente Säuren und Basen ist von den Ansätzen her schon länger bekannt [26, 27]. Es lag in der Natur des Problems und seiner praktischen Anwendung, daß divalente Säuren zuerst untersucht wurden. Näherungslösungen finden sich in [28-31]. Viele der frühen Autoren benutzen jedoch starke Vereinfachungen, indem Aktivitäten gar nicht und die Verdünnung während der Titration selten berücksichtigt werden. Eine sehr exakte Behandlung der Titration polyvalenter Säuren - jedoch ohne Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten - gibt EMERY [24], der dazu auch die Realisation mit einem Digitalrechner durchführt. Weitere Einflüsse (Säure-, Basenkonzentrationen und Aktivitätskoeffizienten sowie Komplexbildung) auf die Formen dieser Titrationskurven und insbesondere in Bezug auf die Lage der Wendepunkte untersucht HAMANN [16].

Bevor das spezielle Problem der Titration von Carbonat in Lauge behandelt wird, soll zuerst die allgemeine Ableitung für eine polyvalente neben einer starken Säure gegeben werden. Die Umkehrung für Basen ist dann über das Ionenprodukt des Wassers möglich:

Es gelten die Bedingungsgleichungen:

$$K_w = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}$$

Für  $i = 1, \dots, n$  abdissoziierbare Protonen ist

$$K_{a_i} \cdot [(H_{n+1-i} B)^{1-i}] \cdot f_{1-i} = [H_3O^+] \cdot [(H_{n-1} B)^{-i}] \cdot f_1 \cdot f_i \quad (21)$$

$$CB = [H_n B] + \sum_{i=1}^{n-1} [(H_{n-i} B)^{-i}] + n \cdot [B^{-n}] \quad (22)$$

$$CO = [H^+ Cl^-]$$

$$CT = [Na^+ OH^-]$$

Elektroneutralität herrscht mit

$$[H_3O^+] + CT = CO + [OH^-] + \sum_{i=1}^n i \cdot [(H_{n-i} B)^{-i}] \quad (23)$$

Durch Kombination von (21) mit (22) erhält man die Summe der rechten Seite von (23) in alleiniger Abhängigkeit von  $Ka_1$  und CB. Gleichung (23) ist dann nach fallenden Potenzen von  $[H_3O^+] = h$  auflösbar und stellt darin ein Polynom vom Grade  $g = n + 2$  dar:

$$\sum_{i=0}^n \left\{ h^{n-i} \cdot [h^2 + h(CT - i \cdot CB - CO) - QW] \cdot \prod_{j=0}^i Qa_j \right\} = 0 \quad (24)$$

$$\sum_{i=0}^n \left\{ h^{n-i} \cdot [h^2 + h(CT - i \cdot CB) - QW] \cdot \prod_{j=0}^i Qa_j \right\} = 0 \quad (25)$$

Vergleicht man Gleichung (24) mit dem Ausdruck, wie er von EMERY angegeben wurde (25), so ist die Subtraktion der Konzentration der starken Säure von dem die analytischen Konzentrationen darstellenden Term als einzige Änderung augenfällig. Sie steht in voller Analogie zu der Ableitung in 1.2.1.

Die Tabelle 7 gibt die Polynome für  $n = 1, 2, 3$  an. Die Abbildungen 6 und 7 bringen Beispiele zu den Ansätzen (24) und (25).

Tabelle 7:

|                                                           |                                                  |               |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------|
| Dreibasische schwache Säure neben starker Säure ( n = 3 ) |                                                  |               |
| $h^5$                                                     |                                                  |               |
| $+ h^4$                                                   | ( CT - C 0 + Q1 )                                |               |
| $+ h^3$                                                   | ( Q1 ( CT - CB - C 0 ) + Q1 Q2 - Qw )            |               |
| $+ h^2$                                                   | ( Q1 Q2 ( CT - 2 CB - C 0 ) + Q1 Q2 Q3 - Qw Q1 ) |               |
| $+ h$                                                     | ( Q1 Q2 Q3 ( CT - 3 CB - C 0 ) - Qw Q1 Q2 )      |               |
|                                                           |                                                  | - Qw Q1 Q2 Q3 |
| $= 0$                                                     |                                                  |               |
| Zweibasische Säure neben starker Säure ( n = 2 )          |                                                  |               |
| $h^4$                                                     |                                                  |               |
| $+ h^3$                                                   | ( CT - C 0 + Q1 )                                |               |
| $+ h^2$                                                   | ( Q1 ( CT - CB - C 0 ) + Q1 Q2 - Qw )            |               |
| $+ h$                                                     | ( Q1 Q2 ( CT - 2 CB - C 0 ) - Qw Q1 )            |               |
|                                                           |                                                  | - Qw Q1 Q2    |
| $= 0$                                                     |                                                  |               |
| Schwache Säure neben starker Säure ( n = 1 )              |                                                  |               |
| $h^3$                                                     |                                                  |               |
| $+ h^2$                                                   | ( CT - C 0 + Q1 )                                |               |
| $+ h$                                                     | ( Q1 ( CT - CB - C 0 ) - Qw )                    |               |
|                                                           |                                                  | - Qw Q1 )     |
| $= 0$                                                     |                                                  |               |

TITRATIONSKURVE  
STARKE SÄURE UND  
ZWEI PROTONISCHE SÄURE

CA = 0.0050  
CB = 0.0100  
CR = 0.1000  
VA = 30.00  
PK1 = 5.00  
PK2 = 7.00

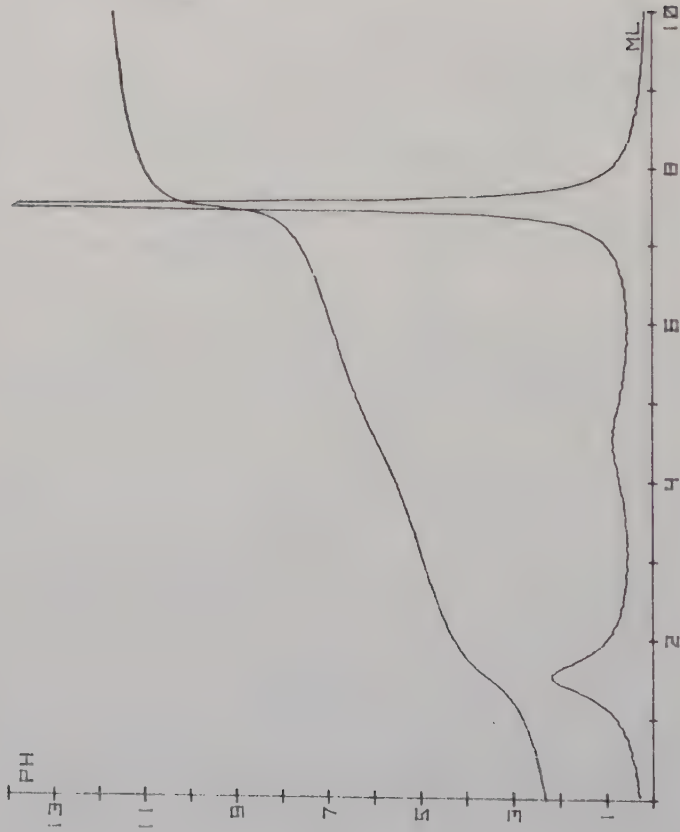
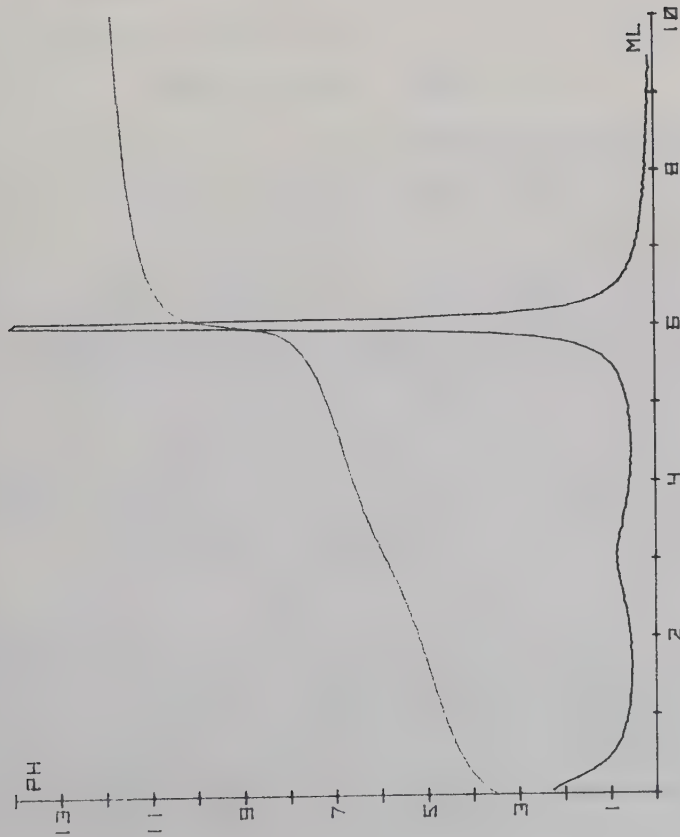


Abb. 6

TITRATIONSKURVE  
(ZWEI PROTONISCHE SÄUREN)



CA = 0.100  
CR = 0.100  
VA = 30.00  
PK1 = 5.00  
PK2 = 7.00

Abb. 7

### 2.3.3. Carbonat in Natronlauge

Die Bedingungsgleichungen für die Titration einer divalenten schwachen Base ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) in Gegenwart einer starken Base ( $\text{OH}^-$ ) lauten unter Verwendung der Aziditätskonstanten:

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

$$K_{a_1} \cdot a_{\text{H}_2\text{CO}_3}^* = a_{\text{HCO}_3^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3}^* = a_{\text{H}_2\text{CO}_3} + a_{\text{CO}_2(\text{aq})} \quad (26)$$

$$K_{a_2} \cdot a_{\text{HCO}_3^-} = a_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Massenerhaltungen:

$$\text{CB} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (27)$$

$$\text{C0} + 2 \text{CB} = [\text{Na}^+] \quad (28)$$

$$\text{CT} = [\text{H}^+\text{Cl}^-] \quad (29)$$

Elektroneutralität:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] + 2 \cdot \text{CB} + \text{C0} - \text{CT} = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (30)$$

Gegenüber der Vorlage der entsprechenden Säuren ergibt sich eine Umkehr der Vorzeichen in den Massenerhaltungen (28) und (29). Außerdem bilanzieren zusätzlich die zum Salz der schwachen Base gehörenden Kationen (28) in der Elektroneutralität. Durch Kombination von (26) mit (27) ergeben sich für die rechte Seite von (30) die Ausdrücke (31) und (32), die auch in die Ionenstärke Eingang finden. Einsetzen von (31), (32) und  $[\text{OH}^-] = K_w/h$  in (30) ergibt (33).

$$N = h^2 + h \cdot Q1 + Q1 \cdot Q2$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{CB} \cdot Q1 \cdot h / N \quad (31)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{CB} \cdot Q1 \cdot Q2 / N \quad (32)$$

$$h^2 + h \cdot (2 \text{CB} + \text{C0} - \text{CT}) - K_w = \frac{\text{CB} \cdot Q1 \cdot h \cdot (h + 2 \cdot Q2)}{N} \quad (33)$$

Ausmultiplizieren und Ordnen nach fallenden Potenzen von  $h$  ergibt das Polynom (34):

$$\begin{aligned}
 & h^4 \\
 & + h^3 \cdot [2 \cdot CB + CO - CT + Q1] \\
 & + h^2 \cdot [Q1(CB + CO - CT) + Q1 \cdot Q2 - Qw] \\
 & + h \cdot [Q1 \cdot Q2 \cdot (CO - CT) - Qw \cdot Q1] \\
 & - Qw \cdot Q1 \cdot Q2 = 0
 \end{aligned} \tag{34}$$

Setzt man in (34)  $CO = 0$ , so resultiert die Titrationskurve für die Base  $CO_3^{2-}$ . Die Zahlenwerte der Aziditätskonstanten sind:

$$Ka_1 = 10^{-6.352} \quad \text{und} \quad Ka_2 = 10^{-10.329} \quad \text{bei } 25^\circ C \quad [32].$$

Die Analyse des Polynoms (34) mit diesen Konstanten bei variierenden Konzentrationen erbrachte, daß auch hier nur eine einzige positive Nullstelle auftritt. Das Polynom ändert in Anwesenheit der starken Base sein Verhalten nicht wesentlich. Die Existenz eines Minimums in der unmittelbaren Nähe der Nullstelle nach Überschreiten des ersten Äquivalenzpunktes fordert eine sorgfältige Wahl des Näherungswertes für das NEWTON-Verfahren. Bei Gegenwart der starken Base ist für den Anfang der Titrationskurve die Näherung (35) geeignet. Wird allein Carbonat titriert, so genügt als Eingangswert (36).

$$h = Kw / CO \tag{35}$$

$$h = \sqrt{Kw \cdot Ka / CB} \tag{36}$$

Im weiteren Verlauf geht man dann so vor, daß der letzte berechnete Wert für  $h$  multipliziert mit  $b$  als Näherung für den nächsten fungiert. Dabei bedeutet  $b$  einen Faktor, der in Abhängigkeit vom Äquivalenzvolumen und dem Volumeninkrement so gewählt wird, daß der neue Näherungswert nach dem oben erwähnten Minimum des Polynoms zu liegen kommt:

$$\text{z.B.} \quad b = 100 \cdot DVR / VE$$

Ein von der Nullstelle zu weit entfernt liegender Näherungswert  $h_n$  bedingt eine höhere Zeit, bis das Verfahren zur gewünschten Genauigkeit konvergiert. Darum kann der Faktor  $b$  ab dem zweiten berechneten Wert  $h_2$  noch mit der Differenz der beiden letzten gewichtet werden:

$$b = (h_i - h_{i-1}) \cdot 100 \cdot \text{DVR} / \text{VE}$$

Abbildung 8 enthält ein Beispiel für die theoretische und differenzierte Titrationskurve aus (34).

TITRATIONSKURVE  
KARBONAT IN LAUGE

CL = 0.0100  
CC = 0.0005  
CR = 0.1000  
VA = 50.00  
PK1 = 6.35  
PK2 = 10.33

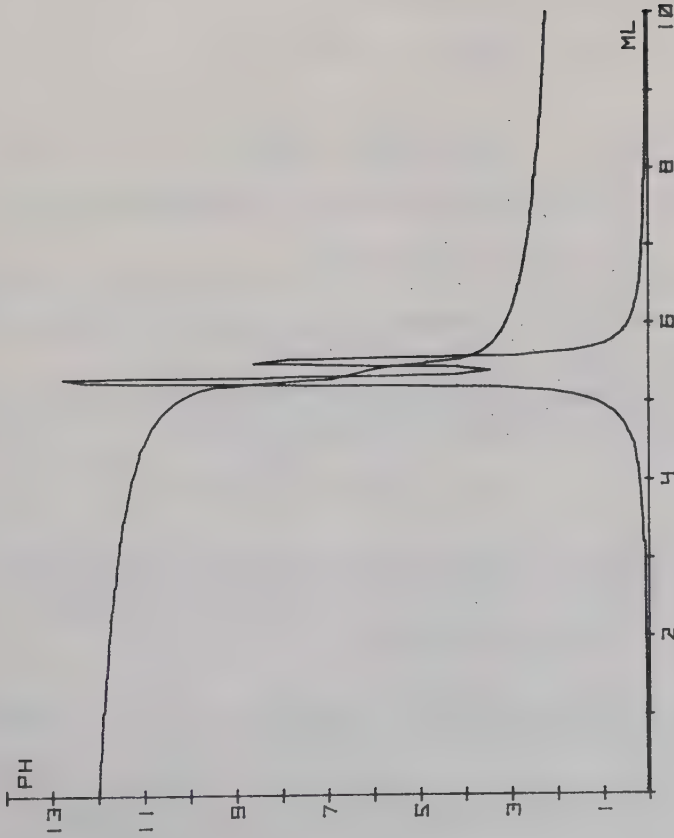


Abb. 8

#### 2.4. Berechnung von heterovalenten Fällungstitrationen des Typs $X_z A$ und deren Umkehrung $AX_z$

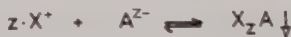
Für die Berechnung des speziellen Typs  $X_2 A$  (z.B.  $Ag_2CrO_4$ ) entwickelte EBEL [33], basierend auf [34], einen Ansatz, der mit Digitalrechnern reale Daten erzeugt. Diesem liegt die thermodynamische Konstante (37) zugrunde.

$$Kl = a_X^z : a_A \quad (37)$$

Sie beschreibt die vorherrschende Reaktion des Indikatorions  $[X^+]$  (Vorlagekonzentration CB) mit dem Fällungsreagens  $[A^{z-}]$  (Titerkonzentration CT). Das Konzentrationsprodukt der Löslichkeiten lautet:

$$Ql = \frac{Kl}{f_1^z \cdot f_z} = [X^+]^z \cdot [A^{z-}]$$

Man beachte, daß Ql im Verlauf der Titration nicht konstant ist, weil sich die Ionenstärke und damit die Aktivitätskoeffizienten ändern. Bei der Ableitung für heterovalente Fällungen höherer Ordnung soll zunächst nur die Hauptreaktion



betrachtet werden, die für genügend kleine Löslichkeitsprodukte bestimmend ist (z.B.  $LaF_3$ ,  $ThF_4$ ).

Im Verlauf der Fällung geht von CB und CT jeweils eine "Konzentration" CN in den Niederschlag. Beim Arbeiten mit Normallösungen gilt:

$$Ql = (CB - z \cdot CN)^z \cdot \left( \frac{CT}{z} - CN \right) \quad (38)$$

Zur Berechnung von  $[X^+]$  ist also die Kenntnis von  $CN = f(CB, CT, Ql)$  nötig.

Aus (38) sieht man sofort, daß CN eine der  $z+1$  Wurzeln eines Polynoms von CN sein muß. Das Polynom lautet allgemein:

$$P_z = (-1)^z \cdot \left\{ \frac{Ql}{z^z} - \frac{CT}{z} \cdot \left[ \frac{CB}{z} \right]^z \right\} + CN^{z+1} \quad (39)$$

$$+ \sum_{i=1}^z (-1)^{z+1-i} \cdot (-CN)^i \cdot \left[ \frac{CB}{z} \right]^{z-i} \cdot [i \cdot CB + (z+1-i) \cdot CT] \cdot \frac{K}{z}$$

Darin bedeutet  $K^*)$ :

Für  $z = 1$  ist  $K = 1$ .

Für  $z = 2, 4, 6, \dots$  ermittelt man  $K$  aus (40a).

Für  $z = 3, 5, 7, \dots$  muß zuerst  $K_g$  aus (40a) bestimmt werden.

Damit errechnet sich  $K$  schließlich aus (40b).

$$K = K_g = i \cdot (i < \frac{z}{2}) + (z + 1 - i) \cdot (i > \frac{z}{2}) + \frac{z}{2} \cdot (i = \frac{z}{2}) \quad (40a)$$

$$K = K_g + (i = (\frac{z}{2} + \frac{1}{2})) \cdot \frac{z}{2} - K_g \cdot (K_g = (\frac{z}{2} + \frac{1}{2})) \quad (40b)$$

Tabelle 8 gibt für  $z = 2$  bis 6 Teilausdrücke von Gleichung (39) an. Heterovalente Fällungstitrationsen mit umgekehrter Vorlage ( $X = CT$  und  $A = CB$ ) vom Typ  $AX_z$  folgen dem Löslichkeitsprodukt (37) mit vertauschtem  $CB$  und  $CT$ :

$$QI = (CT - z \cdot CN)^z \cdot (\frac{CB}{z} - CN) \quad (41)$$

Damit wird auch das Polynom in  $CN$  analog zu (39) durch Austausch von  $CB$  und  $CT$  verändert.

Beim Arbeiten mit molaren Lösungen gilt für den Typ  $X_zA$  das Löslichkeitsprodukt (42).

$$QI = (CB - z \cdot CN)^z \cdot (CT - CN) \quad (42)$$

Daraus geht das Polynom über die "Niederschlagskonzentration" hervor:

$$P_z = (-1)^z \cdot \left\{ \frac{QI}{z^z} - CT \cdot \left[ \frac{CB}{z} \right]^z \right\} + CN^{z+1} \quad (43)$$

$$+ \sum_{i=1}^z (-1)^{z+1} \cdot (-CN)^i \cdot \left[ \frac{CB}{z} \right]^{z-i} \cdot \left[ i \frac{CB}{z} + (z + 1 - i) \cdot CT \right] \cdot K$$

---

\*) Geklammerte Gleichungen oder Ungleichungen sind als logische Ausdrücke zu interpretieren, die für die Antwort "wahr" den Zahlenwert 1 und für die Antwort "falsch" den Zahlenwert 0 annehmen. Damit werden arithmetische Operationen mit BOOLE'schen Variablen im Zahlenbereich möglich. In der Programmiersprache Extended BASIC (z.B. HP 9830) ist diese Darstellungsweise ohne Einschränkung anwendbar.

Tabelle 8:      Teilausdrücke für die Polynome (39) und (43)

| z | i | $(-1)^{z+1} \cdot (-1)^i$ | z-1 | z+1-i | K   |
|---|---|---------------------------|-----|-------|-----|
| 2 | 1 | 1                         | 1   | 2     | 1   |
|   | 2 | -1                        | 0   | 1     | 1   |
| 3 | 1 | -1                        | 2   | 3     | 1   |
|   | 2 | 1                         | 1   | 2     | 1,5 |
|   | 3 | -1                        | 0   | 1     | 1   |
| 4 | 1 | 1                         | 3   | 4     | 1   |
|   | 2 | -1                        | 2   | 3     | 2   |
|   | 3 | 1                         | 1   | 2     | 2   |
|   | 4 | -1                        | 0   | 1     | 1   |
| 5 | 1 | -1                        | 4   | 5     | 1   |
|   | 2 | 1                         | 3   | 4     | 2   |
|   | 3 | -1                        | 2   | 3     | 2,5 |
|   | 4 | 1                         | 1   | 2     | 2   |
|   | 5 | -1                        | 0   | 1     | 1   |
| 6 | 1 | 1                         | 5   | 6     | 1   |
|   | 2 | -1                        | 4   | 5     | 2   |
|   | 3 | 1                         | 3   | 4     | 3   |
|   | 4 | -1                        | 2   | 3     | 3   |
|   | 5 | 1                         | 1   | 2     | 2   |
|   | 6 | -1                        | 0   | 1     | 1   |

K ist in den Gleichungen (40) definiert. Ein Vergleich von (43) mit (39) zeigt, daß hier statt  $CT/z$  einfach CT steht, wie es auch direkt aus dem Löslichkeitsprodukt (42) hervorgeht. Bei umgekehrter Vorlage gilt wieder das zu (41) Gesagte:

Vertauschen von CB und CT in (42) und (43) ergibt die gesuchten Ansatzgleichungen. Die für Gleichung (39) möglichen Lösungswege mit  $z = 2$  werden in der oben angeführten Arbeit untersucht. Die Wurzeln werden aus der CARDANISCHEN Formel oder nach dem Näherungsverfahren von NEWTON-RAPHSON errechnet. Dabei wird festgestellt, daß nur die numerisch niedrigste der reellen Nullstellen die chemisch richtige Lösung darstellt. Eine umfassendere Anwendung der hierzu entwickelten Rechenprozedur bei der Fehlersimulation für die Näherungsverfahren zur Endpunktbestimmung nach HAHN [5] bzw. FORTUIN-KELLER-RICHTER [8] in [9], deckte jedoch beim Titrationstyp  $AX_z$  für den Bereich um und nach dem Äquivalenzpunkt falsche Potentialwertberechnungen auf. Insgesamt waren die Unterprogramme für den verfolgten Zweck zu zeitaufwendig.

Darum wurde eine Analyse von (39) bzw. deren Umkehrung gemäß (42) für  $z = 2$  und 3 mit unterschiedlichen Löslichkeitsprodukten vorgenommen - einmal ohne Berücksichtigung der Verdünnung und des mittleren Aktivitätskoeffizienten und zum zweiten bei deren Einrechnung (siehe 2.2.). Das Polynom (39) gestattet es leicht, nach der DESCART' schen Regel die Vorzeichen der möglichen Nullstellen anzugeben:

Wenn Ungleichung (44) gilt, so findet man  $z$  Vorzeichenwechsel in den Koeffizienten und somit  $z$  positive und eine negative Nullstelle. Ist jedoch Ungleichung (45) erfüllt, so ergeben sich genau  $z+1$  positive Nullstellen. Für den Grenzfall, daß die beiden Teilausdrücke in (44) und (45) gleich sind, verschwindet das Absolutglied des Polynoms. Dies bedeutet, daß eine Nullstelle gleich Null ist. Dem entspricht in der Chemie der theoretische Beginn der Fällung.

$$\frac{QI}{z^z} > \frac{CT}{z} \cdot \left[ \frac{CB}{z} \right]^z \quad (44)$$

$$\frac{QI}{z^z} < \frac{CT}{z} \cdot \left[ \frac{CB}{z} \right]^z \quad (45)$$

Es gilt also, aus den möglichen Lösungen die richtige zu selektieren.

Ergebnisse:

Eine negative Nullstelle als Lösung ("Niederschlagskonzentration") tritt immer dann auf, wenn das Löslichkeitsprodukt noch nicht überschritten ist (s.o.). Dies bedeutet anschaulich, daß ein eventuell vorhandener Niederschlag in Lösung gehen muß.

Ohne Berücksichtigung einer Verdünnung im Verlauf der Titration nimmt die "Niederschlagskonzentration" auch nach dem Äquivalenzpunkt immer weiter zu. Eine Verdünnung durch Reagenszusatz überkompensiert den geringen Zuwachs an Niederschlag nach dem Äquivalenzpunkt. Das bedeutet, daß die Nullstellen der Polynome, die nach dem Äquivalenzpunkt gelten, leicht rückläufig werden müssen. Diesen Betrachtungen gehorcht nur die numerisch kleinste aller auftretenden Nullstellen des Polynoms (39).

Anwendung bei der Berechnung von Fällungstitrationen:

Da die Polynome (4) sowie deren erste Ableitung nach CN im gesamten Bereich von  $-\infty$  bis  $+\infty$  stetig sind und  $P(CN)$  im Intervall  $[0.9 \cdot CN_0, CN_0]$  nicht verschwindet, konvergiert das NEWTON'sche Verfahren rasch, wenn die folgenden Eingangswerte  $CN_1$  benutzt werden:

Zu Beginn der Titration trägt fast das gesamte zugesetzte Reagens zur Niederschlagsbildung bei. Man setzt also anfangs  $CN_1 = 0.4 \cdot CT$  und in der Folge für jeden weiteren Reagenszusatz  $CN_1 = 0.9 \cdot CN_{i-1}$  als Näherungen an.

Mit einem Digitalrechner sind die Differenzen in (38) und (41) in der Nähe des Äquivalenzpunktes nicht immer genügend genau berechenbar. Deshalb werden folgende Wege abgefragt:

Tabelle 9

| Typ    | VR $\leq$ VE                                           | VR $>$ VE                                              |
|--------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| $X_2A$ | $CX = CB - z \cdot CN_0$<br>$CS = QI / CX^z$           | $CS = CT / z - CN_0$<br>$CX = (QI / CS)^{\frac{1}{z}}$ |
| $AX_2$ | $CS = CB / z - CN_0$<br>$CX = (QI / CS)^{\frac{1}{z}}$ | $CX = CT - z \cdot CN_0$<br>$CS = QI / CX^z$           |

Die bestehenden Rechenprozeduren wurden nach diesen Untersuchungen entsprechend abgeändert und auf die Berechnung heterovalenter Fällungen von höherer Ordnung verallgemeinert.

Die Übereinstimmung der berechneten Daten mit praktischen Titrationskurven wurde in Abschnitt 2.1.2.2. für  $z = 2$  gezeigt.

## 2.5. Differenzierte Titrationskurven

Moderne Titriergeräte ( METROHM E 436, E 536, METTLER DK/DV-System ) gestatten die Registrierung differenzierter Titrationskurven. Dabei ist zu unterscheiden zwischen der echten, nach dem Reagensvolumen differenzierten Titration ( E 536 )

$$\phi = \frac{dU}{dVOL}$$

der nach der Zeit differenzierten Titration mit elektronischer Geschwindigkeits- und Verstärkungsanpassung ( DK/DV )

$$\phi = \frac{dU}{dt}$$

und der einfachen Differentiation nach der Zeit mit konstanter Reagenszugabegeschwindigkeit ( E 436 ).

Die Möglichkeit, Titrationskurven auf Digitalrechnern in beliebiger Punktdichte zu simulieren, gestattet es, nun auch durch einfache numerische Differentiation die Eigenschaften der oben genannten Geräte zu überprüfen. Man bildet

$$\Delta = \frac{E_2 - E_1}{VR_2 - VR_1} \cdot K$$

und trägt  $\Delta$  gegen  $VR_2$  auf.

Beispiele hierfür geben die Abbildungen 4 bis 8.

EBEL und HOCKE [35] gelang es, eine Funktion K zu finden, die die elektronische Verstärkung gut simuliert ( Anhebung kleiner und Abschwächung hoher Signale ).

Die mathematisch partielle Differentiation wurde für die Fälle der Azidimetrie starker und schwacher Säuren sowie für isovalente Fällungen und heterovalente Fällungen vom  $X_2A$ -Typ erstmals von EBEL [33] durchgeführt.

Die dafür gültigen Ausdrücke einschließlich der Differentiation des Aktivitätskoeffizienten nach dem Volumen finden sich in Abschnitt 3.4.2.

### 3. Auswertung von Titrationen

Am Beispiel der Titration von Fluorid mit Thoriumnitrat vergleichen ANFÄLT und JAGNER [36] die bis 1971 bekannten und gebräuchlichen Verfahren der Endpunktbestimmung hinsichtlich der systematischen Fehler, Reproduzierbarkeit, Zeitaufwand und Rechnerbedarf. Diese Auswertemethoden gründen sich auf

- S-Form der Titrationskurve,
- Differentialauftragung  $\Delta E / \Delta V$ ,
- Mengenbilanz- und Gleichgewichtsgleichungen.

Zur letzten Gruppe gehören die Auswertungen nach GRAN und die Multiparameter-Ausgleichsrechnung. Für beide Verfahren werden bei notwendigem Rechnereinsatz ein geringer systematischer Fehler und gute Präzision erwartet.

#### 3.1. Das GRAN-Verfahren

Die Absicht, die Titrationskurve zu linearisieren, findet immer wieder das Interesse der volumetrisch arbeitenden Analytiker. Eine gute Übersicht über die seitherigen Anstrengungen findet man in der Einleitung der Dissertation von ARI IVASKA ( Mai 1975 ). Im Teil I derselben Arbeit [37] findet man zudem den Hinweis, daß bei der Titration schwacher Säuren mit starken Basen nur im Bereich des Reagensvolumens von 20% vor bis 5% nach dem Äquivalenzpunkt lineares Verhalten der vollständigen GRAN-Funktion [46] angetroffen wird.

Eine ähnliche Einschränkung des Auswertebereichs geben EBEL und KRÖMMELBEIN [38] an, allerdings mit der Absicht, die Teile der Titrationskurve von der Auswertung auszuschließen, die mit Meßfehlern behaftet sein können. Zum anderen weisen sie darauf hin, daß alle multiplikativ in den Meßwert eingehenden Parameter die Linearisierung beim Entlogarithmieren stören können.

BEURDEN und EULER [39] untersuchen ebenfalls den Einfluß der Lage der zur Auswertung herangezogenen Meßwerte auf den Fehler des Endpunktes für die Titration starker Säuren mit starken Basen. Sie finden im günstigsten Falle 0.4% Abweichung. JAGNER e.a. [36,40,41] benutzen, wie ursprünglich auch GRAN, vereinfachte Formeln für die Darstellung der Äquivalenzbedingung.

Dabei wird meist lineares Verhalten vorausgesetzt. Lediglich in "Computer Calculation of Ionic Equilibria" [42] findet man für die Titration schwacher Basen mit starken Säuren Angaben über nichtlineare Bereiche der GRAN-Funktionen in Abhängigkeit von der Basenstärke. Die dort zur Auswertung angegebenen Rechenprogramme benutzen jeweils nur die Daten vom Außenbereich der Titrationskurve und schreiten solange zu Werten im Innenteil vor, bis vom Rechner entweder der Äquivalenzpunkt oder Abweichung vom linearen Verhalten ( Zunahme der Standardabweichung ) erkannt wird.

Da bei praktischen Titrationen nur in den seltensten Fällen lineare GRAN-Funktionen erhalten werden können ( z.B. durch Veränderung der Ionenstärke, vom NERNST-Verhalten abweichende Steilheiten, Variation von Strömungs- und Diffusionspotentialen an der Vergleichselektrode, Störioneneinflüsse an der Indikatorelektrode, kinetische Effekte bei Fällungstitrationen ), führte KRÖMMELBEIN [2,43] die Ausgleichung der GRAN-Funktion durch Orthogonalpolynome ein. Er leitete die Brauchbarkeit des Verfahrens am Beispiel der Azidimetrie her:

- Die Meßwerte werden ohne Berücksichtigung der Elektrodensteilheit oder des Aktivitätskoeffizienten entlogarithmiert,
- entsprechend der aus dem Bedingungsgleichungssatz entwickelten GRAN-Funktion umgerechnet,
- normiert ( von 1 bis 0 ),
- gewichtet ( Grenzen 0,95 bis 0,05 ),
- und nach Koordinatenvertauschung  $x = \Gamma$ ,  $y = VR$
- die Ausgleichung über Orthogonalpolynome bis zum Grade  $g = 4$  vorgenommen.
- Der Polynomkoeffizient  $a_0$  stellt den Schnittpunkt mit der Ordinate ( Volumenachse ) dar und gibt eine Lösung für das gesuchte Äquivalenzvolumen an.
- Dabei wurde die gegenläufige Krümmung der Polynome von höchster gerader und ungerader Potenz durch Mittelwertbildung kompensiert:
- Der Äquivalenzpunkt wird also bestimmt als

$$VE = ( a_0, P_3 + a_0, P_4 ) / 2 .$$

- Zudem sollte bei azidimetrischen Säuretitrationen nur das Ergebnis des ersten Titrationsteils betrachtet werden. Das Ergebnis des zweiten Titrationskurvenastes ist in diesem Falle nicht zuverlässig genug ( z.B. Alkalifehler, carbonathaltige Lauge ). Soll jedoch die Gesamtalkalität bzw.-azidität bestimmt werden, so ist das Ergebnis des zweiten Titrationsastes zu betrachten.
- Wenn relative pH-Werte oder Skalenteile als Meßdaten vorliegen, so ist aus einem Schätzwert für das Äquivalenzvolumen mit Hilfe der bekannten Reagenskonzentration über das Ionenprodukt des Wassers der pH-Wert aus dem Reagensüberschuß bei Titrationsende zu berechnen und eine  $\text{pH}_O$ -Korrektur der Meßdaten vorzunehmen, bevor die Entlogarithmierung einsetzt.

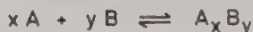
### 3.1.1. Auswertung von Fällungstitrationen nach dem GRAN-Verfahren

Die dem Verfahren zugrunde liegende Funktion  $\Gamma$  (VR) wird aus der Äquivalenzbedingung abgeleitet:

$$\begin{aligned} CO \cdot VO &= CR \cdot VR \\ CR \cdot VE &= CR \cdot VR \\ \Gamma &= CR \cdot (VE - VR) . \end{aligned}$$

G. GRAN [44] formuliert nun wie folgt:

Für die allgemeine Fällungsreaktion



mit der Vorlage A als potentialbestimmendem Ion gilt vor dem Äquivalenzpunkt bei überschüssigem A die Funktion  $\Gamma_1$ . Nach dem Äquivalenzpunkt bei überschüssigem B gilt  $\Gamma_2$ .

$$\Gamma_1 = (V_0 + V) \cdot 10^{\frac{(E - K) \cdot n_A}{s}}$$

$$\Gamma_2 = (V_0 + V) \cdot 10^{\frac{x (K - E) \cdot n_A}{s}}$$

Darin bedeutet K eine für die Auswertung günstig zu wählende Konstante. Diese Ableitung geht von der Annahme aus, daß kurz vor dem Äquivalenzpunkt alles Fällungsreagens B zur Niederschlagsbildung beiträgt und nach dem Äquivalenzpunkt praktisch kein A mehr gefällt wird. Damit können allerdings die Funktionen, abgesehen von anderen, multiplikativ in den Meßwert eingehenden Größen (s.o.), nicht mehr linear sein.

ZSAKÓ und MAKAY [45] weisen in einer die Linearisierungsverfahren untersuchen- den Arbeit darauf hin, daß im Falle heterovalenter Fällungen ( $x \neq y$ ) dieses ursprünglich von GRAN angegebene Verfahren nicht den Äquivalenzpunkt, sondern den Wendepunkt der Titrationskurve liefert.

Das GRAN'sche Verfahren ist für die Azidimetrie ausgehend von Massenerhaltungssätzen und Gleichgewichtsbedingungen formelmäßig exakt abgeleitet und genau untersucht worden [38, 43, 46-49]. Für Fällungstitrationen steht bislang solches noch aus. Die vollständige exakte Formel wurde von MIDGLEY und McCALLUM [48] 1973 - während dieser Untersuchungen - veröffentlicht. Sie folgerten, daß bei Einrechnung des Aktivitätskoeffizienten die Krümmung der GRAN-Kurve verschwinden sollte. Dies wurde mit der Auswertung theoretisch berechneter Titrationsdaten einer monovalenten Fällung belegt. Praktische Titrationskurven lassen sich jedoch auch bei Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten kaum soweit linearisieren, daß die Berechnung einer Ausgleichsgeraden nach der kleinsten Fehlerquadratsumme sinnvoll erscheint ( siehe Abb. 9 und 10 ).

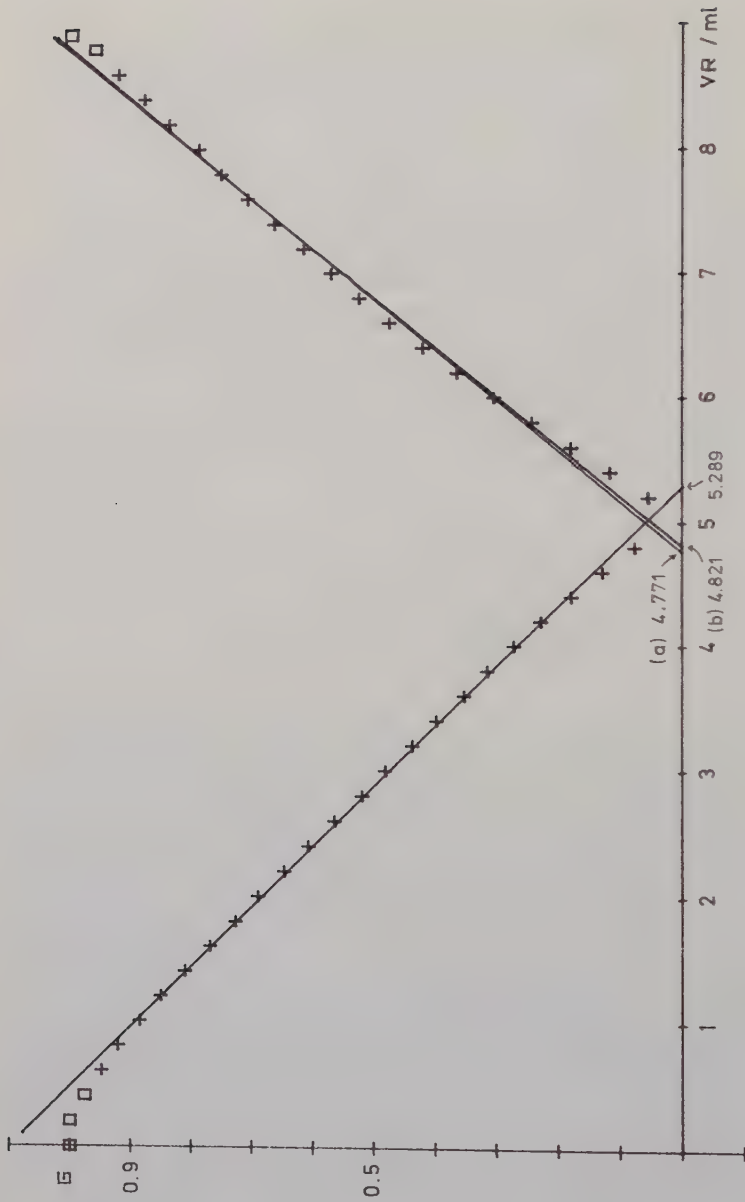


Abb. 9: GRAN-Verfahren, iterative Linearisierung nach [48]. Titration von 5.00 ml 0.10086 N-AgNO<sub>3</sub> mit 0.1 N-NaCl, VA = 30.0 ml.

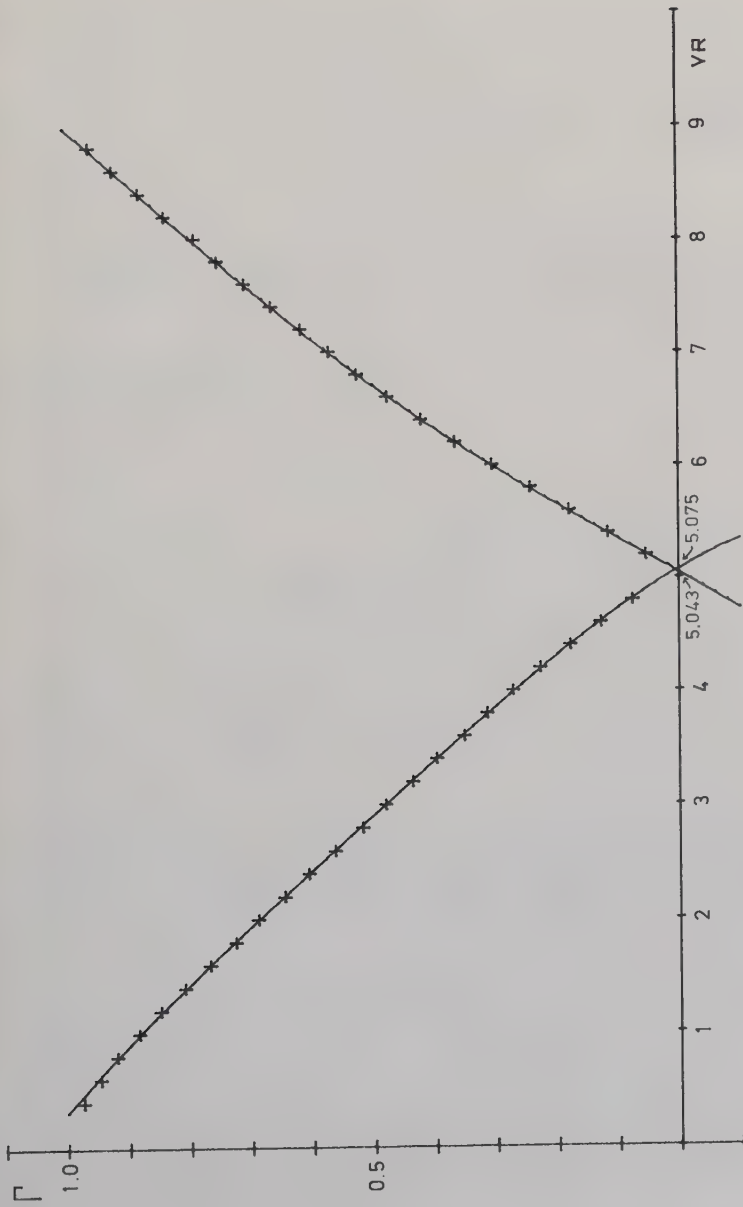


Abb. 10: GRAN-Verfahren, Polynomausgleich.  
Daten wie in Abb. 9

Betrachtet sei die Fällungsreaktion



Die zugehörigen Gegenionen tragen die Ladungen  $z = 1$ .

Das Löslichkeitsprodukt ist definiert als

$$Kl = a_A^n \cdot a_X^m . \quad (46)$$

Bei Vorlage des Indikatorions ergibt sich die Elektroneutralität der Lösung zu

$$n \cdot [X^{n+}] + CT = CB + m \cdot [A^{m-}] . \quad (47)$$

Wird das Indikatorion als Titer verwendet, so bedeutet dies formal eine Vertauschung der Gegenionen:

$$n \cdot [X^{n+}] + CB = CT + m \cdot [A^{m-}] . \quad (48)$$

Die Kombination von (46) und (47) ergibt:

$$n \cdot \frac{a_X}{f_X} + CT = CB + \frac{m}{f_A} \cdot \left[ \frac{Kl}{a_X} \right]^{\frac{1}{n}} .$$

Die Auflösung nach der GRAN-Funktion führt zu (49).

$$\Gamma = (V_0 + VR) \cdot \left\{ n \frac{a_X}{f_X} - m \cdot \frac{1}{f_A} \cdot \left[ \frac{Kl}{a_X} \right]^{\frac{1}{n}} \right\} \quad (49)$$

Diese Funktion hat nun sowohl vor als auch nach dem Äquivalenzpunkt Gültigkeit.

Bei umgekehrter Titrationsvorlage (Indikatorion als Titer) muß Gleichung (49) wegen (48) auf der rechten Seite mit  $(-1)$  durchmultipliziert werden. Die Aktivität des Indikatorions wird über die NERNST'sche Gleichung ermittelt:

$$E = E_w^\circ + \frac{s}{n} \cdot \lg a_X .$$

$$a_X = 10^{\frac{(E - E_w^\circ) n}{s}} \quad (50)$$

Gleichung (49) ist wie folgt zu interpretieren:

- a) Der erste Term ist für den ersten Teil der Titrationskurve bestimmend und unabhängig vom Löslichkeitsprodukt. Er entspricht der GRAN'schen Funktion  $\Gamma_1$ . Der zweite Term ist für den zweiten Titrationsteil bestimmend: Die Konzentration des Fällungsions muß über das Löslichkeitsprodukt berechnet werden. Der Ausdruck entspricht der  $\Gamma_2$ -Funktion.
- b) Für sehr kleine Löslichkeitsprodukte ( Typ AX:  $K_L \leq 10^{-9}$  ) kann die Auswertung mit genügender Genauigkeit allein aus den jeweils zutreffenden GRAN'schen Einzelfunktionen vorgenommen werden. Mit Ausnahme des Bereichs in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes (  $0.95 \text{ VE} < \text{VR} < 1.05 \text{ VE}$  ) ist dann der ergänzende Term in Gleichung (49) vernachlässigbar.
- Werden Titrationsen mit Löslichkeitsprodukten  $K_L > 10^{-9}$  ausgewertet, so bekommen in Gleichung (49) beide Summanden Einfluß auf die Größe von  $\Gamma$ .

- c) Bedeutender für die Genauigkeit der Auswertung als die vorstehenden Betrachtungen sind die aus Gleichung (50) abzulesenden Konsequenzen:
- Die Aktivitäten des Ions X werden nur bei richtigem  $E_*^0$  und  $s$  so errechnet, daß  $\Gamma$  bei Auftragung gegen VR theoretisch linear ist. Beide Größen sind Kenndaten der verwendeten Meßkette. Sie sind aus einer direktpotentiometrisch ermittelten Eichkurve erhältlich. Dabei ist der NERNST-Faktor eine über längere Zeit konstante Größe, während das Standardpotential sich von einer Titration zur anderen ändern kann.

JAGNER und ÅREN [41] bestimmen das Standardpotential als Differenz aus den Analysenmeßdaten und einer mit dem HALTAFALL-Programm berechneten, der Analyse entsprechenden Modelltitration. Eine abweichende Steilheit  $s$  in (50), oder der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten in (49), sowie eine ungenaue numerische Größe des Löslichkeitsproduktes verursachen eine Abweichung der  $\Gamma$ -Funktion vom linearen Verlauf ( siehe 3.2.2. ). Der Krümmung der Kurve wird ein Polynomausgleich auch hier am besten gerecht.

Die Berechnung der Korrektur des Standardpotentials kann analog der  $\text{pH}_0$ -Korrektur vorgenommen werden. Dabei zeigt es sich, daß Gleichung (49) gerade bei höheren Heterovalenzfaktoren  $m/n$  äußerst empfindlich bezüglich einer unsymmetrischen Lage der  $E_*^0$ -korrigierten Aktivitäten ist.

Die Näherung "Konzentration gleich Aktivität" führt zu erheblichen Fehlern, weil bei höherwertigen Ionen Aktivitätskoeffizienten in der Größe von  $f_i = 0.5$  auftreten. Die Aktivitätskoeffizienten werden wie in 2.1.1. angegeben berechnet. Die Ionenstärke der Lösung erhält man aus einem Näherungswert für die Analysenkonzentration. Dabei wird, ebenso wie zur Bestimmung des Reagensüberschusses bei Titrationsende, angenommen, daß ca. 100% übertitriert wurde.

Man berechnet die Korrektur für das komplexe Standardpotential  $E_*^{\ominus}$  der Meßkette wie folgt nach (51):

Es sei der Reagensüberschuß  $VR = V_{END} / 2$  und das Gesamtvolumen

$VG = VA + V_{END}$ . Damit findet man für  $n = 1$ :

Tabelle 10:

| $X_m A$                                                                      | $A X_m$                                          |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| $[A^{m-}] = \frac{VR \cdot CR}{VG}$                                          | $[X^+] = \frac{VR \cdot CR}{VG}$                 |
| $a_X = \left[ \frac{KI}{[A^{m-}] \cdot f_A} \right]^{\frac{1}{m}}$           | $a_X = \frac{VR \cdot CR}{VG} \cdot f_X$         |
| $\lg a_X = -\frac{1}{m} \cdot \lg \frac{VR \cdot CR}{VG \cdot KI} \cdot f_A$ | $\lg a_X = \lg \frac{VR \cdot CR}{VG} \cdot f_X$ |

$$\Delta E_*^{\ominus} = E_{end} - \lg a_X \quad (51)$$

Mit diesem Wert werden alle Meßdaten korrigiert. Danach erfolgt die GRAN-Auswertung. Mit dem gewonnenen Äquivalenzpunkt kann eine Verbesserung für  $E_*^{\ominus}$  vorgenommen und eine Optimierung des Ergebnisses erreicht werden.

Für den Fall, daß nur relative mV-Werte gemessen werden, sind die Daten so umzurechnen, daß der Potentialverlauf den theoretischen Gang zeigt.

d) Das Ergebnis der Auswertung nach Gleichung (49) sollte immer aus dem Titrationsteil genommen werden, der entsprechend der Funktion  $\Gamma_1$  der Indikatorionenaktivität direktproportional folgt:

Bei Vorlage des Indikatorions aus dem ersten Titrationsteil, bei Vorlage des Gegenions aus dem zweiten Titrationsteil; denn oftmals treten in dem Titrationsteil, der der Funktion  $\Gamma_2$  entspricht, Nebenreaktionen wie Protolyse oder Komplexbildung auf [36,40,50]. Wird der gesamte Titrationsverlauf von Nebenreaktionen, die die Indikatorionenaktivität beeinflussen, gestört, so sind diese in die Herleitung der  $\Gamma$ -Funktion einzubeziehen [46].

### 3.2. Fehlersimulation für GRAN-Auswertungen über Gerade und Orthogonalpolynome

KALB [9] entwickelte ein Verfahren, das an Hand gerechneter digitaler Titrationsdaten die Simulation von Fehlern bei Titrationsen ermöglichte. Der jeweilige Fehler wird in Abhängigkeit von der systematisch variierten Lage des Äquivalenzpunktes im Bereich eines Volumeninkrementes dargestellt. KALB wandte die Methode auf die GRAN-Auswertung coulometrischer Titrationsen in der Azidimetrie und monovalenten Fällungsanalyse an.

In eigenen Untersuchungen wurden für die Volumetrie entsprechende Rechnungen vorgenommen. Diese bezogen sich auf die Titrationstypen AZ1, AZ2, AX,  $X_2A$ ,  $AX_2$ .

#### 3.2.1. Übertragung und Erweiterung bisheriger Erkenntnisse auf die Volumetrie

Soweit sich die von KALB gefundenen Erkenntnisse auch für die volumetrische Analyse bestätigen ließen, seien sie hier kurz referiert:

1. Die Wahl der Normierungsgrenzen ist mit  $0.95 > \Gamma_N > 0.05$  für den Polynomgleich optimal getroffen.
2. Die Titrationsschrittweite beträgt günstig VE/20, d.h. zur Auswertung stehen ca. 17 Meßwerte zur Verfügung. Bei Verkleinerung der Titrationsschrittweite nehmen die Fehler annähernd linear zu.
3. Kinetisch bedingte Potentialübernahmefehler schlagen im Ergebnis des zweiten Titrationsastes am stärksten zu Buche. Der Fehler für den 1. Titrationsast bewegt sich um 0.2 - 0.5 %. Deshalb können aus einer Differenz zwischen 1. und 2. Titrationsast keine sicheren Schlüsse auf eventuell bestehende Verunreinigungen gezogen werden.
4. Die Vorlagekonzentration kann bei starken Säuren bis hinab zu  $10^{-5}$  Mol/l gewählt werden, wenn nicht andere störende Faktoren auftreten. Die Fehler bleiben gering  $< 0.5$  %. Eigene Anmerkung: Eine  $pH_o$ -Korrektur (Abschnitt 3.) erbringt in Grenzfällen  $C_0 < 10^{-5}$  Mol/l eine wesentliche Verbesserung. Für schwache Säuren ergibt sich eine Abhängigkeit zwischen Aziditätskonstante und Vorlagekonzentration: Für  $pK = 5$  kann man noch bei  $C_0 = 10^{-3}$  Mol/l mit Fehlern  $< 0.4$  % auswerten. Für  $pK = 10$  jedoch findet man schon bei  $C_0 = 10^{-1}$  Mol/l Fehler bis zu 2 %.

## 5. Die Elektrodenfunktionen

### a) Die Steilheit

Bei zunehmend vom NERNST-Faktor abweichender Elektrodensteilheit nehmen die Fehler mit der Abweichung linear zu. Gerade an diesem Beispiel zeigt sich die Überlegenheit des Polynomausgleichs gegenüber der Geradenapproximation. Für Säuren mit sehr kleinen Aziditätskonstanten nehmen die Fehler zu ( Abb.11-13 ).

### b) Der Potentialnullpunkt

Die Lage des Potentialnullpunktes hat auf das Ergebnis der Titration starker Säuren mit starken Basen im Bereich der gebräuchlichen Vorlagekonzentration keinen Einfluß.

Bei schwachen Säuren findet man hier eine Abhängigkeit vom pK-Wert der Säure: Ab  $pK_a = 8$  steigen die Fehler für von  $pH_o = 7$  abweichende Werte stark an. Eine  $pH_o$ -Korrektur, wie sie in Abschnitt 3. nach [2] referiert wurde, erbringt nur kleine Verbesserungen. Sie ist in dieser Form für diesen Fall nicht genau genug. Hier wird deshalb vorgeschlagen, analog der in Abschnitt 3.1. beschriebenen  $E_o$ -Korrektur, bei der Berechnung des Potentials am Ende der Titration den Aktivitätskoeffizienten zumindest näherungsweise mit einzubeziehen. Nach dem ersten Auswertungslauf kennt man einen Wert für die Anfangskonzentration. Die Ionenstärke kann in der Azidimetrie für den Verlauf einer Titration in guter Näherung mit

$$I = C_o \cdot V_o / (V_o + V_R)$$

angegeben werden.

Der nach der DEBYE-HÜCKEL-Formel berechnete mittlere Aktivitätskoeffizient wird nun zur Umwandlung der ermittelten Reagensüberschußkonzentration in die Hydroxoniumionenaktivität benutzt.

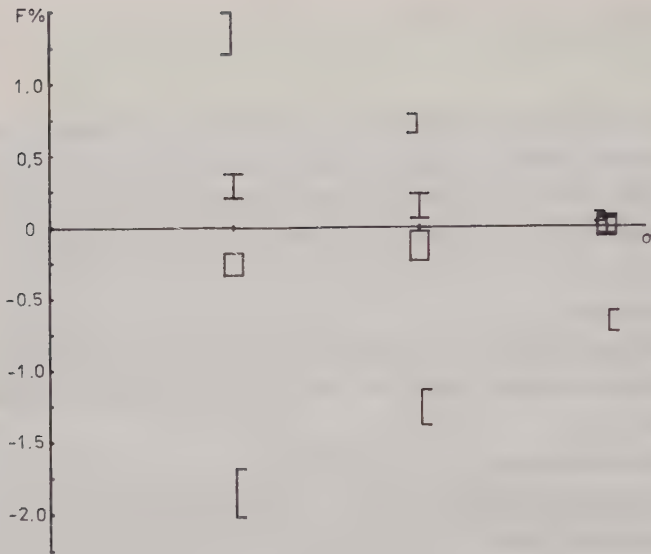


Abb.11: AZ1 Fehler in Abhängigkeit von der Steilheit

$$\text{DVR} = \text{VE}/20$$

$$\text{CA} = 9.75 \cdot 10^{-3} - 1.025 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$$

$$\text{pH}_0 = 7$$

$$\sigma = 57, 58, 59.16$$

Erklärung der Symbole in Abb. 11 - 13:

Ausgleich über

| Ergebnis<br>aus | Gerade | Polynom $\overline{3,4}$ |
|-----------------|--------|--------------------------|
| 1. Ast          | ]      | I                        |
| 2. Ast          | [      | ]                        |

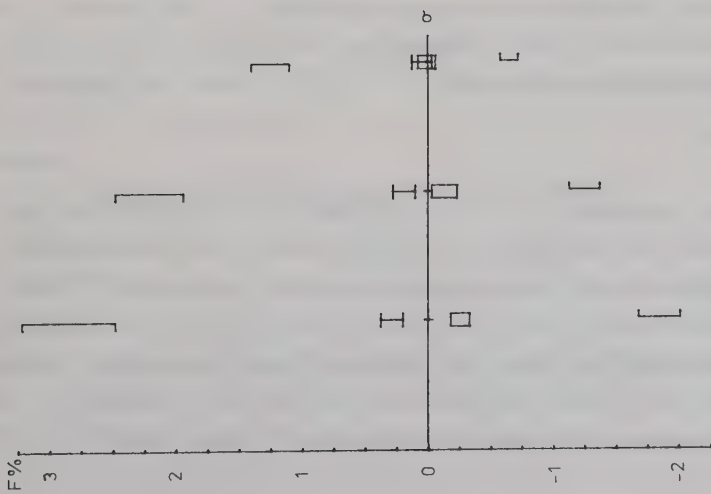


Abb. 12: AZ2 pKa = 4  
( übrigen Daten wie Abb. 11 )

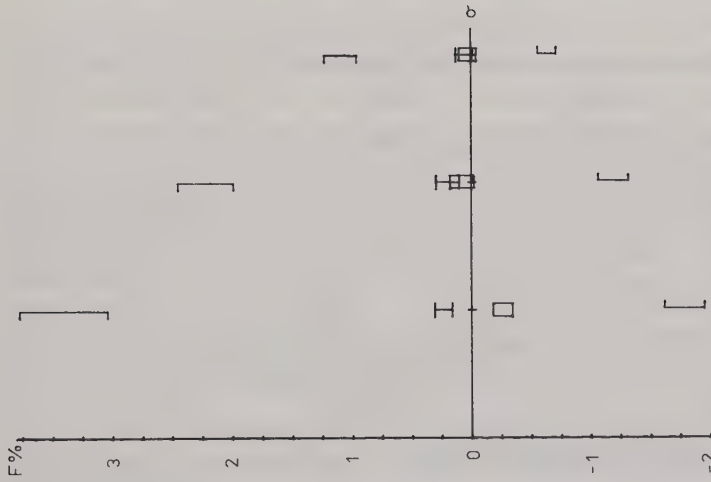


Abb. 13: AZ2 pKa = 8  
( übrige Daten wie Abb. 11 )

6. Im Zusammenhang mit dem Potentialnullpunkt trat bereits eine Abhängigkeit vom pK-Wert auf: Je größer der pK-Wert der Säure, desto stärker kommen alle übrigen störenden Parameter einschließlich numerischer Fehler und Meßwertfehler in der GRAN-Funktion zur Wirksamkeit. Der Auswertefehler wächst stark an.
7. Ganz ähnliche Probleme treten bei Fällungstitrationen  $A_n X_m$  bezüglich der geeigneten Anfangskonzentration bei gegebenem Löslichkeitsprodukt auf. Entsprechend der Größe des Löslichkeitsproduktes  $K_l$  und der Wahl der Reagenskonzentration  $CR$  liegt die untere Grenze für die Vorlagekonzentration durch den Quotienten  $(K_l / CR^m)^{1/n}$  fest, d.h. die Fällung muß genügend weit vor Erreichen des Äquivalenzpunktes einsetzen. Für eine monovalente Fällung mit  $pK_l = 10$ ,  $CR = C_0$  erhält man bei

$$C_0 = 10^{-3} \text{ Mol/l} \quad \text{Fehler} \leq 0.1 \%$$

aber bei  $C_0 = 10^{-4} \text{ Mol/l}$  bereits Fehler bis zu 1.5 %.

### 3.2.2. Weiterführende Untersuchungen

Neben der Festlegung von Grenzen einzelner Parameter für eine Auswertung innerhalb sinnvoller Fehlerschranken interessierten besonders noch die folgenden Einflüsse:

- 1) Fremdsalzkonzentration eines inerten Elektrolyten,
- 2) fehlerhafte Kenntnis von thermodynamischen Konstanten,
- 3) fehlerhafte Reagenskonzentration.

Ergebnisse:

Zu 1)

Der Zusatz eines binären 1 : 1 -Fremdelektrolyten bewirkt im allgemeinen eine Herabsetzung des mittleren Fehlers des Fehlerbandes aus der Ausgleichsgeraden. Die Ergebnisse aus den Polynomausgleichungen werden kaum berührt. Tabelle 11 verdeutlicht dieses Verhalten, das von der Theorie her durchaus zu erwarten ist. Der Aktivitätskoeffizient ändert sich bei höheren Ionenstärken weniger. Sein Einfluß in der GRAN-Funktion wirkt sich kaum mehr auf deren Krümmung aus. Eine Geradenausgleichung der umgerechneten Meßpunkte wird dann sinnvoll.

Die analytische Praxis bedient sich dieser Erfahrung und arbeitet bei "konstanter Ionenstärke" immer dann, wenn die Reinheit des Fremdelektrolyten dies zuläßt und wenn keine Aktivitätskoeffizienten in der Auswertung berechnet werden müssen.

Der Vorteil der Verwendung von Polynomen kommt auch hier zutage: Es besteht weitgehende Unabhängigkeit des Resultates von der Ionenstärke der Lösung.

Zu 2)

Ein Nachteil des GRAN-Verfahrens ist es, daß man die thermodynamischen Konstanten für seine Anwendung kennen muß. Durch Simulation von Titrationsdaten mit exakt bekannten thermodynamischen Konstanten und anschließender Auswertung mit fehlerhaften Größen wurde die Anfälligkeit des Verfahrens überprüft.

a) Für die Titration schwacher Säuren ( $pK < 9$ ) mit starken Basen gilt Tabelle 12. Das Ergebnis des ersten Titrationsastes wird durch einen zu groß gewählten  $pK$ -Wert (bis zu 3 Einheiten!) nicht beeinflusst. Der zweite Titrationsast wird umso fehlerhafter, je größer  $pK_{a, \text{theor}}$  ist. Ein zu kleiner  $pK$ -Wert wirkt sich in stark negativen Fehlern des ersten Astes aus, der zweite Titrationsteil erleidet keine merklichen Veränderungen.

Schlußfolgerung:

Kennt man den  $pK$ -Wert einer schwachen Säure nur größenordnungsmäßig, so wähle man für die Auswertung des ersten Titrationsastes einen eher zu kleinen Wert (größere Aziditätskonstante), um zuverlässige Ergebnisse erhalten zu können. Zur Bestimmung der Gesamtazidität aus den Titrationsdaten nach dem Äquivalenzpunkt rechne man im Zweifelsfalle mit kleineren  $pK$ -Werten (größeren Aziditätskonstanten).

Die Auswertung über eine Linearisierung ist kaum mehr möglich.

Tabelle 11: Fehlerprocente für die Titrationstypen mit jeweils erstem und zweitem Titrationsast.

VA = 50 ml, CA = 0.01 Mol/l, CR = 0.1 Mol/l

|                           |      | DVR = VE/20 |              |       |             | DVR = VE/10 |                            |       |                            |       |
|---------------------------|------|-------------|--------------|-------|-------------|-------------|----------------------------|-------|----------------------------|-------|
| CF                        | AZ1  |             | AZ2, pKa = 8 |       | AX, pK1 = 8 |             | X <sub>2</sub> A, pK1 = 16 |       | AX <sub>2</sub> , pK1 = 16 |       |
| Mol/l                     | 1    | 2           | 1            | 2     | 1           | 2           | 1                          | 2     | 1                          | 2     |
| Ausgleichsgerade:         |      |             |              |       |             |             |                            |       |                            |       |
| 0                         | 0.07 | -0.66       | 1.09         | -0.64 | 0.07        | -0.42       | 0.12                       | -1.36 | 0.65                       | -0.98 |
| 0.1                       | 0.01 | -0.23       | 0.08         | -0.16 | -0.02       | -0.06       | 0.01                       | -0.2  | 0.1                        | -0.16 |
| 0.5                       | 0    | -0.11       | -0.02        | -0.12 | -0.02       | 0.03        | 0                          | 0.18  | -0.01                      | 0.01  |
| Ausgleichspolynome P 3,4: |      |             |              |       |             |             |                            |       |                            |       |
| 0                         | 0    | 0           | 0.12         | 0.13  | 0           | 0.01        | -0.01                      | 0.02  | 0                          | -0.01 |
| 0.1                       | 0    | 0           | 0.07         | 0.11  | -0.06       | -0.05       | -0.01                      | 0.06  | 0.02                       | 0.01  |
| 0.5                       | 0    | 0           | 0.06         | 0.09  | -0.02       | -0.02       | 0                          | 0.25  | -0.04                      | 0.01  |

Tabelle 12: Mittelwert des Fehlerbandes, Fehler in %.

| pKa    |       | 1. Titrationsast |       | 2. Titrationsast |       |
|--------|-------|------------------|-------|------------------|-------|
| theor. | ausw. | Gerade           | P 3,4 | Gerade           | P 3,4 |
| 4      | 7     | 1.96             | 0.09  | -0.6             | 0.03  |
|        | 6     | 1.96             | 0.09  | -0.61            | 0     |
|        | 5     | 1.89             | 0.09  | -0.62            | 0     |
|        | 4     | 1.23             | 0.04  | -0.66            | 0     |
|        | 3     | -6.67            | -0.13 | -0.62            | 0     |
|        | 2     | -26.2            | -1.18 | -0.62            | 0     |
| 8      | 11    | 1.1              | 0.26  | 34.7             | 38.4  |
|        | 10    | 1.09             | 0.26  | 6.14             | 10.88 |
|        | 9     | 1.09             | 0.24  | 0.28             | 1.96  |
|        | 8     | 1.09             | 0.07  | -0.64            | 0.05  |
|        | 7     | 0.48             | -1.33 | -0.7             | -0.2  |
|        | 6     | -3.3             | -8.14 | -0.71            | -0.22 |
|        | 5     | -19.8            | -26.1 | -0.71            | -0.23 |

VA = 50 ml, DVR = VE/20, CA = 0.01 Mol/l, CR = 0.1 Mol/l;

kombinierte Glaselektrode  $\sigma = 59.16$ ,  $\text{pH}_0 = 7$ .

b) Für Fällungstitrationsen gilt ähnliches:

Je größer das Löslichkeitsprodukt ( je kleiner  $pK_L$  ), desto genauer muß sein Wert bekannt sein.

Die Abweichung darf z.B. bei monovalenten Fällungen folgende Werte für Fehler  $< 0.5 \%$  nicht überschreiten:

Tabelle 13: Auswertung mit  $DVR = VE/20$ ,  $CA = 0.01 \text{ Mol/l}$  aus

1. Titrationsast über P 3,4.

| pK <sub>L</sub> theor. | maximale Abweichung<br>in pK <sub>L</sub> -Einheiten |
|------------------------|------------------------------------------------------|
| 10                     | $\pm 2.5 - 3$                                        |
| 8                      | $\pm 0.4 - 3$                                        |
| 6                      | $\pm 0.05$                                           |

Folgt man der in 3.1. angegebenen Vorschrift, jeweils nur über den Titrationsast auszuwerten, dessen  $\Gamma$ -Funktionswert der Indikatorionenaktivität weitgehend direkt-proportional ist, so gilt die Regel:

Bei Vorlage des Indikatorions stören zu kleine  $pK_L$ -Werte die Auswertung des ersten Astes nicht.

Ist das Indikatorion Titer, so soll bei Auswertung über den zweiten Titrationsteil der  $pK_L$ -Wert eher zu hoch angesetzt sein, wenn seine exakte Größe nicht bekannt ist.

Zu 3)

Eine bis zu  $\pm 5 \%$  abweichende Reagenzkonzentration wirkte sich auf das Resultat nicht signifikant aus. Die  $\Gamma$ -Funktionen selbst können bis auf die Formel für schwache Säuren so aufgelöst werden, daß die Reagenzkonzentration nicht auftritt. Damit bleibt lediglich bei der Berechnung der  $E^{\circ}_{*}$  - bzw.  $pH_O$ -Korrektur eine Einflußmöglichkeit. Diese ist aber unbedeutend.

So wird das Fehlerband bei schwachen Säuren  $pK_a = 9$  entsprechend der obigen Abweichung der Reagenzkonzentration um  $\pm 0.1$  Fehlerprozent verschoben.

### 3.2.3. Auswahl von GRAN-gewandelten Meßpunkten zum Geradenausgleich

Im Abschnitt 3.1. wurden die Arbeiten aufgeführt, die sich mit einer Linearisierung der Titrationskurve befassen. Dabei trat die Tendenz hervor, aus dem nichtlinearen Verhalten der  $\Gamma$ -Funktionswerte zumindest teilweise lineare Bereiche für eine rechnerische Ausgleichsgerade zu gewinnen [37, 42].

Zur Auswahl solcher Bereiche ist eine Normierung der  $\Gamma$ -Werte in der Form von EBEL und KRÖMMELBEIN [38] oder nach IVASKA und WÄNNINEN [37] geeignet. Nach den von mir durchgeführten Untersuchungen über die geeignete Wahl der Normierungsgrenze ( siehe auch 3.2.1. , Punkt 1 ) kann man abschließend folgendes feststellen:

Die Krümmung der  $\Gamma$  (VR)-Kurve läßt nur in der Nähe des Äquivalenzpunktes eine Geradenausgleichung zu. Eine Ausgleichsgerade über einen vollständigen Titrationsast hinweg (  $0.9 > \Gamma_N > 0.1$  [38] ) oder gar nur aus dem Außenteil der Titrationskurve ( [42] S. 219 f ) führt zu Fehlern  $> 0.5 \%$ .

Für eine lineare Ausgleichung empfehlen sich die Normierungsgrenzen  $0.4 > \Gamma_N > 0.05$ . Dabei werden die Meßpunkte in der Nähe des Äquivalenzpunktes wieder stärker gewichtet. Gerade diese Tatsache jedoch wollte die GRAN-Auswertung umgehen.

Schlußbemerkung zur GRAN-Auswertung über Polynome.

In allerjüngster Vergangenheit wurde von A. M. WAHBI [62] die hier verwendete Methode des Ausgleichs der GRAN-Funktion über Polynome [43] als wissenschaftlich falsch herausgestellt, weil ein Ausgleich von x- gegen y-Koordinaten vorgenommen und der Äquivalenzpunkt durch Extrapolation eines Polynoms errechnet wird. Man erhält für den Ausgleich (  $y_i, x_i$  ) nur dann dieselbe Funktion wie für den Ausgleich aus (  $x_i, y_i$  ), wenn simultan nach den Abszissen und den Koeffizienten ausgeglichen wird und die (  $x_i, y_i$  ) mit geeigneten Gewichten belegt werden ( [64], S. 22 ). Dieser Ausgleich ist jedoch bereits für den Fall der Parabel äußerst schwierig zu verifizieren ( loc. cit. S. 23, 46 ) und für höhere Polynome nur über aufwendige iterative Methoden durchführbar. Er wurde bisher nicht angewendet.

Das eingesetzte Verfahren sei deshalb hier nochmals erläutert:

Die Ausgleichsrechnung ist ein ganz allgemeines Prinzip ([63], S.80 ff). Man geht im allgemeinen so vor, daß in y-Richtung ausgeglichen wird, wobei die  $x_i$  als fehlerfrei angesehen werden. Damit interpretiert man sämtliche Fehler in den  $x_i$  als zusätzliche Fehler der  $y_i$ . Dieses Vorgehen ist immer dann vom Ansatz her exakt, wenn die Variable  $x$  tatsächlich fehlerfrei ist. Das kann im vorliegenden Fall aber nicht behauptet werden. Die automatischen Kolbenbüretten besitzen einen endlichen Fehler in der Volumendosierung von  $\Delta V < 0.01\%$ . Damit sind sämtliche Überlegungen, nach welcher Größe ausgeglichen werden muß, nicht prinzipieller, sondern nur gradueller Natur. Zwischen den Meßwerten  $E$  und den zugehörigen Reagensvolumina  $VR$  besteht bei einer Titrationskurve ein logarithmischer Zusammenhang.

$$E = a + b \cdot \ln A(VR)$$

Der erste und entscheidende Schritt des GRAN-Verfahrens ist die Entlogarithmierung, womit die Beziehung  $\Gamma(A(VR))$  auf ein theoretisch lineares Modell zurückgeführt werden soll. Da diese Transformation in der Praxis jedoch auf kein exakt lineares Verhalten  $\Gamma(VR)$  führt, haben EBEL und KRÖMMELBEIN die Punktfolge über Polynome ausgeglichen [43]. Nach Vertauschung der Koordinaten zu  $\Gamma_i = x_i$  und  $VR_i = y_i$  erfolgt der Polynomausgleich. Wegen numerischer Vorteile werden die gesuchten Polynomkoeffizienten über Orthogonalpolynome berechnet.

Das Vorgehen entspricht dabei genau den Angaben von R.LUDWIG [63] zum Ausgleich von Ordinaten mit nichtäquidistanten Abszissen. Der Schnittpunkt des Ausgleichspolynoms  $P = VR(\Gamma_N)$  mit der Volumenachse, numerisch als Polynomkoeffizient  $a_0 \pm f_{a_0}$  sofort abrufbar, ergibt damit sofort einen Wert für den Äquivalenzpunkt, dessen statistischer Fehler  $f$  aufgrund der Ausgleichsfunktion ebenfalls leicht berechenbar ist [63]. Da die Ausgleichspolynome über von 0 bis 1 normierte  $\Gamma$ -Werte und stets im gleichen Bereich der Volumenwerte erstellt werden, können durch Diskussion der gewonnenen Polynome sichere Aussagen über deren Verlauf in der Umgebung des Schnittpunktes mit der Volumenachse gemacht werden. Für den hier vorliegenden Fall treten im Intervall  $-1 < \Gamma_N < 1$  keine Extremwerte auf.

Danach ist eine Extrapolation unbedenklich. Im allgemeinen sind die Ausgleichsfunktionen aus  $(VR_i, \Gamma_i)$  und  $(\Gamma_i, VR_i)$  nicht identisch (s.o.). Vergleichende Auswertungen über herkömmliche Ausgleichung  $(VR_i, \Gamma_i)$  und Nullstellenbestimmung nach NEWTON-RAPHSON ergeben jedoch innerhalb der analytischen Meßgenauigkeit ( $\Delta \approx 0.003 \text{ ml}$ ) die gleichen Resultate. Die Behauptung in [62], daß die Ergebnisse durch Polynomausgleich nur Schein seien und auf Zufall beruhten, ist darum nicht haltbar. Dies zeigen insbesondere auch die vorangegangenen Untersuchungen.

### 3.3. GRAN-LIN, ein Auswerteverfahren, bei dem die Elektrodenfaktoren nicht bekannt sein müssen

Die Auflösung der Bedingungsgleichungen einer Titration nach der Größe  $VE - VR$  liefert eine Funktion  $\Gamma(VR) = VE - VR$ . Diese hat theoretisch die Steigung  $-1$  und schneidet bei  $VR = VE$  die Volumenachse und bei  $VR = 0$  und damit  $\Gamma(0) = VE$  die Ordinate. Die Funktionswerte bewegen sich also ungefähr im Intervall  $VE > \Gamma(VR) > -VE$ .

Auch wenn die beiden Abschnitte der Funktion vor und nach dem Äquivalenzpunkt gekrümmt verlaufen, kann man gerade im Bereich um den Äquivalenzpunkt einen zumindest annähernd linearen Teil auswählen und mit der Volumenachse zum Schnitt bringen.

Damit vorderer und hinterer Ast der  $\Gamma$ -Funktion im Bereich des Äquivalenzpunktes gleiche Neigung besitzen, müssen in der Azidimetrie der Potentialnullpunkt und in der Fällungsanalyse das Standardpotential entsprechend korrigiert werden. Es zeigt sich, daß ein zu hoher Wert von  $pH_0$  im ersten Ast der Funktion eine größere Steigung als im zweiten hervorruft und umgekehrt. Ähnliches gilt für die Größe von  $E_*^\ominus$  bei Fällungen.

Da die in den Abschnitten 3.1. und 3.2.1.5. angegebenen Korrekturen für  $pH_0$  und  $E_*^\ominus$  trotz der Berücksichtigung der Aktivitäten nicht immer genügen, werden sie hier nur als Ausgangsgrößen für eine schrittweise Korrekturverbesserung errechnet. Diese wird solange fortgeführt, bis sich die Steigungen der  $\Gamma$ -Funktion in den Intervallen  $1 > \Gamma > 0.05$  und  $-0.05 > \Gamma > -1$  nur noch um einen vorgegebenen Betrag unterscheiden. Danach wird über den Abschnitt  $1 > \Gamma > -1$  mit Ausschluß der Werte zwischen  $0.1 > \Gamma > -0.1$  eine Ausgleichsgerade berechnet. Deren Schnittpunkt mit der Volumenachse stellt den Äquivalenzpunkt dar. Zur Kontrolle werden die Schnittpunkte der Geraden aus den oben angegebenen Teilbereichen mit der Volumenachse ebenfalls ausgegeben.

Das Verfahren erbringt in extremen Fällen bessere Ergebnisse als der Polynomausgleich (starke Säure  $< CA = 10^{-3} \text{ Mol/l}$

schwache Säuren  $pK_a > 8$

Fällungen  $AX_2 : pK_l < 11$ ), ist aber bei leicht abweichender Stöchiometrie (siehe Abschnitt 2.1.2.2.) oder bei abweichenden Konstanten nicht so anpassungsfähig wie dieser.

Die Einrechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten erbringt keine Vorteile, da vornehmlich andere Faktoren die Krümmung der Funktion verursachen.

Die Anwendung ist mathematisch einfach, da lediglich Ausgleichsgeraden berechnet werden. Dennoch ist zur Ausführung ein schneller Rechner erforderlich, weil die GRAN-Funktion für jede Auswertung vielfach berechnet werden muß und daran anschließend die Normierung über fast alle Meßpunkte erfolgt.

Das Programm GRAN-LIN ist wesentlich kürzer und von einfacherer Struktur als das Programm GRAN-POL. Dadurch ist auch die Rechnerzeit wesentlich verkürzt. Der Arbeitsablauf des Programms GRAN-LIN wird aus den Flußdiagrammen der Abbildungen 14 - 18 ersichtlich.

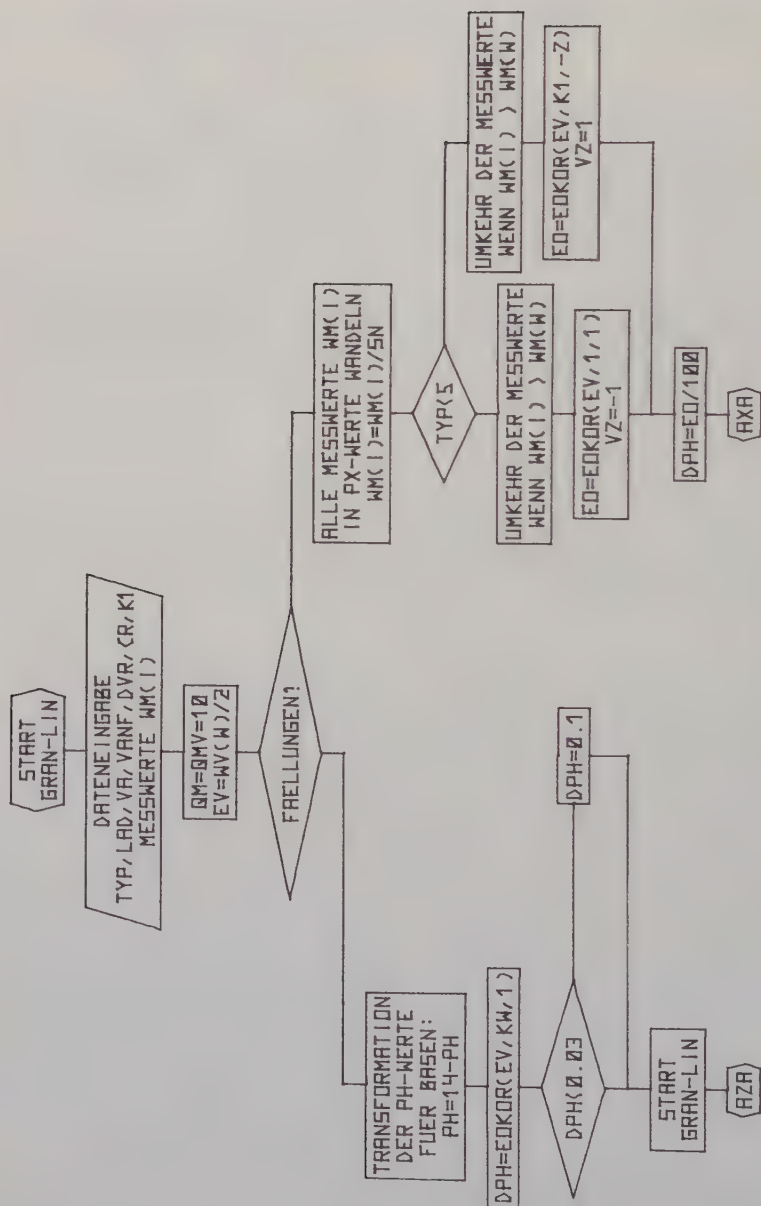


Abb. 14

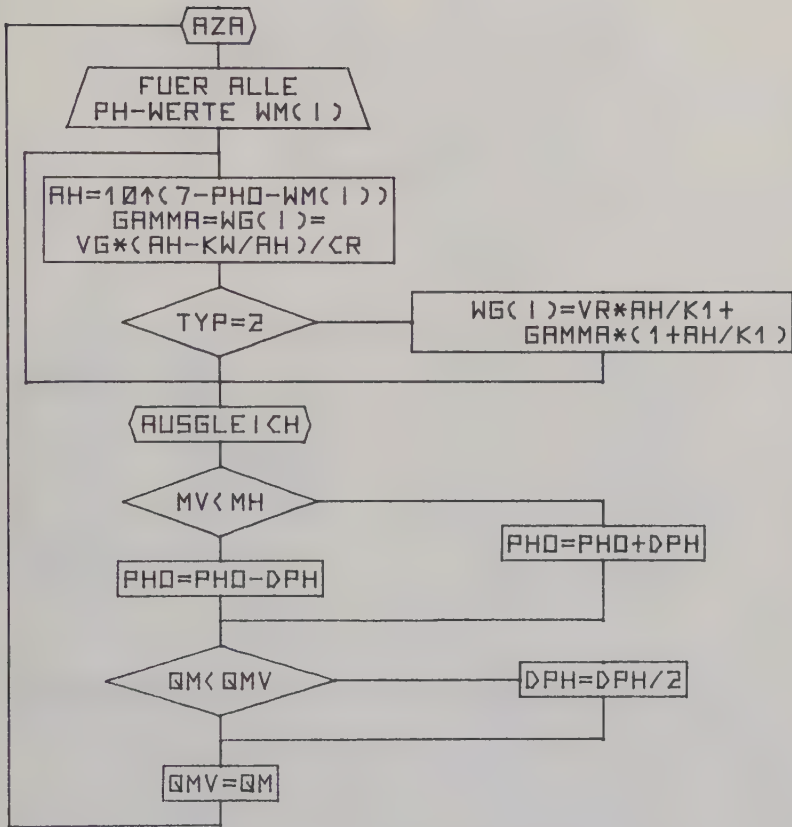


Abb. 15

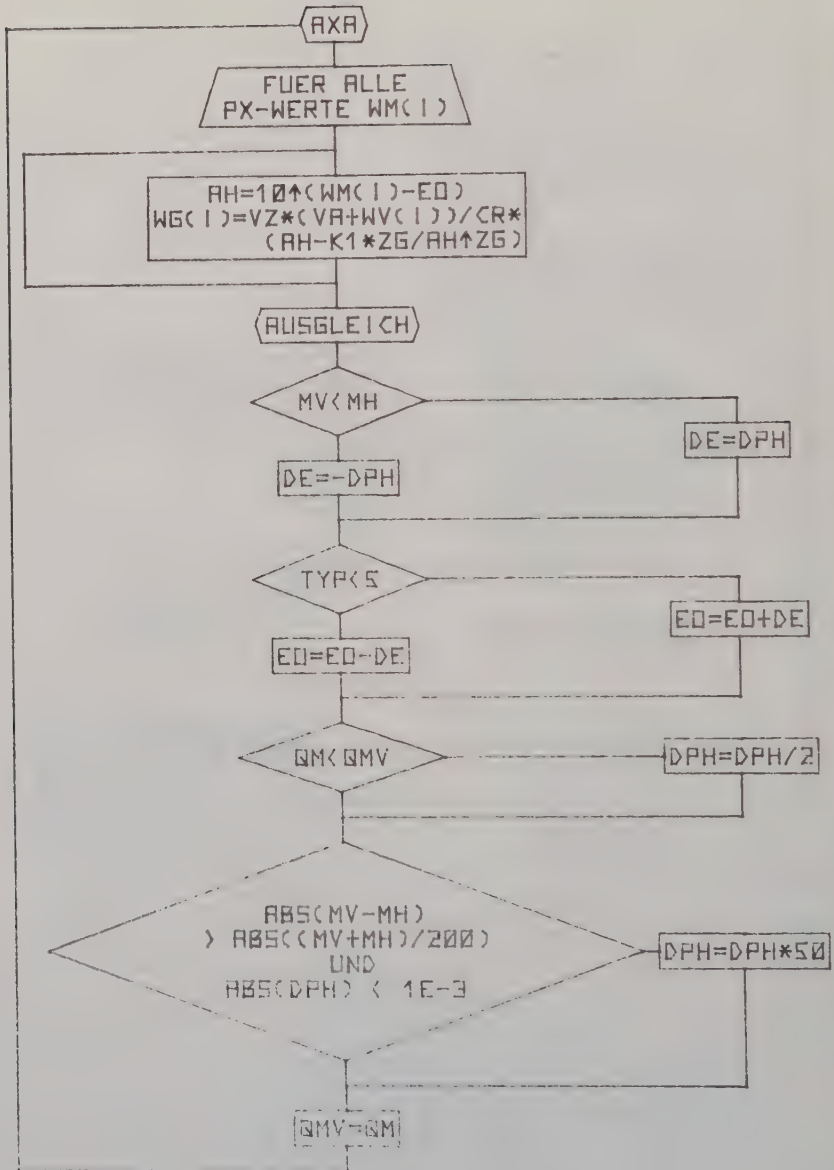


Abb. 16

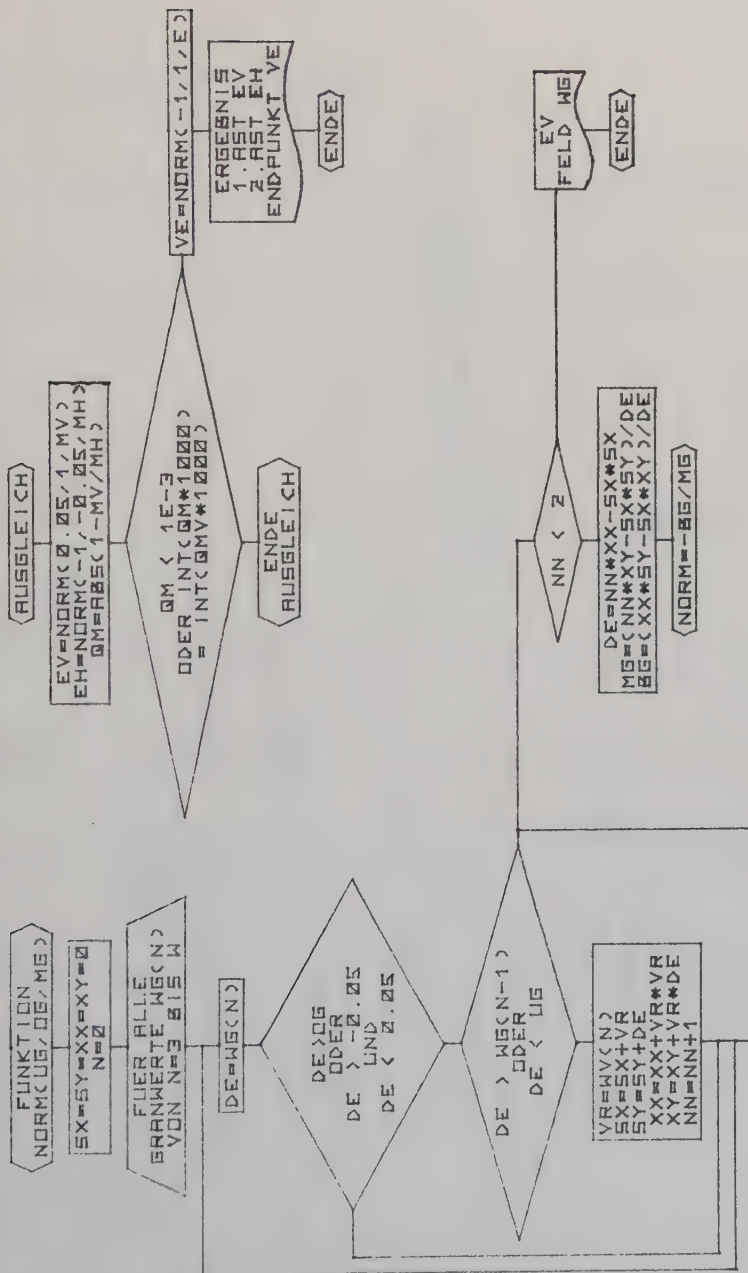


Abb. 17

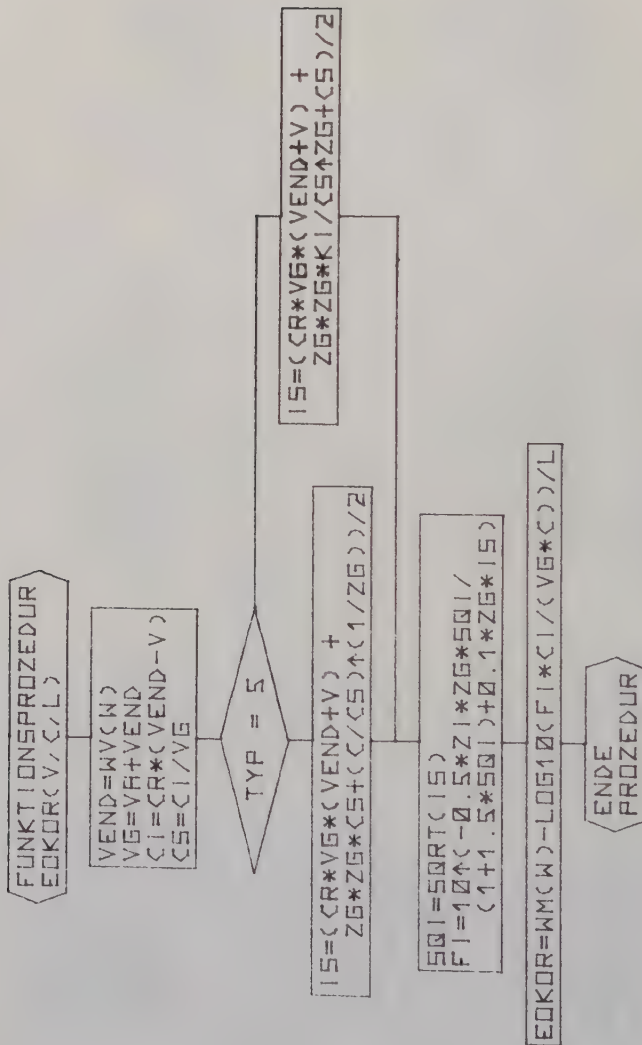


Abb. 18

63 0686A PARZEFALL

GRAN=LIN

RZ MARBURG

09.10.75

4

HCL/NAOH 10.3.75-I 1106  
VE1 = 3.977 VE2 = 4.053  
VE = 4.015

HCL/NAOH 10.3.75-II 1107  
VE1 = 4.010 VE2 = 4.057  
VE = 4.033

HCL/NAOH 10.3.75-III 1108  
VE1 = 4.004 VE2 = 4.050  
VE = 4.026

HCL/NAOH 1.4.75-I 1109  
VE1 = 3.977 VE2 = 4.058  
VE = 4.016

HCL/NAOH 2.4.75-II 1111  
VE1 = 3.996 VE2 = 4.047  
VE = 4.021

HCL/NAOH 2.4.75-III 1112  
VE1 = 3.992 VE2 = 4.038  
VE = 4.015

PAZII 51 A MANDELS. 2155  
VE1 = 4.826 VE2 = 4.839  
VE = 4.832

PAZII 51 B MANDELS. 2156  
VE1 = 4.836 VE2 = 4.835  
VE = 4.835

PAZII 52 A ESSIGS. 2351  
VE1 = 4.802 VE2 = 4.789  
VE = 4.796

PAZII 52 B ESSIGS. 2352  
VE1 = 4.814 VE2 = 4.803  
VE = 4.808

PAZII 53 A NH3OH-CL 2401  
VE1 = 4.822 VE2 = 4.815  
VE = 4.818

PAZII 53 B NH3OH-CL 2402  
VE1 = 4.813 VE2 = 4.813  
VE = 4.813

PAZII 54 A 4-NPHENOL 2451  
VE1 = 4.837 VE2 = 4.838  
VE = 4.838

PAZII 54 B 4-NPHENOL 2452  
VE1 = 4.835 VE2 = 4.839  
VE = 4.837

PAZII 56 A NH4CL 2551  
VE1 = 4.886 VE2 = 4.869  
VE = 4.877

PAZII 56 B NH4CL 2552  
VE1 = 4.893 VE2 = 4.860  
VE = 4.904

AX2 PKL = 10 5910  
VE1 = 5.004 VE2 = 4.995  
VE = 5.000

CRO4/AG 0.1 A 5211  
VE1 = 4.746 VE2 = 4.752  
VE = 4.749

X2A PKL = 10 4910  
VE1 = 4.994 VE2 = 4.983  
VE = 4.989

AG/CRO4 0.1 A 4211  
VE1 = 5.116 VE2 = 5.107  
VE = 5.113

F3LA 0.1 A 4311  
VE1 = 4.844 VE2 = 5.609  
VE = 5.240

LA/F3 0.1 A 5311  
VE1 = 4.962 VE2 = 5.019  
VE = 4.988

5 ML KBR POT 21 3631  
VE1 = 5.021 VE2 = 5.060  
VE = 5.039

### 3.4. Auswertung von Titrationsen über nichtlineare Regression

Das zweite Auswerteverfahren, das auf Mengenbilanzen und Gleichgewichtsgleichungen beruht, ist die Multiparameterausgleichsrechnung. Ihr Ziel ist es,  $k$  Konstanten  $K$  einer Funktion von  $a$  Variablen  $x$

$$y_{\text{ber}} = F(K_1 \dots k, x_1 \dots a) \quad (52)$$

an Hand  $n$  experimenteller Daten

$$(y_{\text{exp}}, x_1 \dots a)_i \quad i = 1 \dots n$$

so zu bestimmen, daß

$$S = \sum_{i=1}^n W_i \cdot (y_{\text{exp}} - y_{\text{ber}})_i^2$$

zum Minimum wird.

Dabei bedeuten  $W_i$  die Gewichte der einzelnen Meßpunkte.

SILLÉN veröffentlichte 1962 [1, 52] und 1964 [53] ein schrittweise arbeitendes Verfahren (LETAGROP - "generalized least squares method") zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten gemischter Komplexe. Es benötigt als Eingangswerte für die zu bestimmenden Parameter gute Näherungen, die meist aus graphischen Methoden stammen. Damit wird die Fehlerquadratsumme  $S$ , die in der Nähe ihres Minimums als quadratische Funktion interpretiert wird, berechnet. Durch Berechnung von  $S$  für mindestens zwei weitere Sätze von  $K_i$  werden die 3 Koeffizienten dieser Fehlerquadratfunktion bestimmt und aus deren Minimum ein verbesserter Satz von Parametern  $K_i$  als Ausgangsbasis für einen neuen Rechengang gewonnen ("pit-mapping method").

Die simultane Variation der  $K_i$  erfolgt nach einem Schema in linearen Schritten, wobei die maximal zulässige Änderung vorgegeben sein muß [1].

Diesem Programm wird vom Autor vor allem für solche Fälle ein Platz eingeräumt, in denen ein nichtlinearer, sehr komplizierter oder gar nur ein impliziter funktionaler Zusammenhang nach (52) gegeben ist. DYRSSEN e.a. beschreiben in [42, S. 211] skizzenartig die Anwendbarkeit dieses Programms zur Auswertung potentiometrischer Titrationsen.

Im Jahre 1972 veröffentlichten T. MEITES und L. MEITES [3] ein nach ähnlichem Muster arbeitendes Programm "CURFIT" zur Kurvenanpassung mit bis zu fünf Parametern. Verbesserte Versionen "CFT3" gab L. MEITES 1973/74 in einem ausführlichen Handbuch heraus [54]. Das Programm berechnet für beliebig einsetzbare Funktionen und Daten die Fehlerquadratsummen aus drei Sätzen von Parametern. Durch Inkrementierung der zentralen Parameter werden obere und untere Werte erhalten. Die maximale relative Inkrementgröße muß vorgegeben werden. Sie wird im Verlauf der Rechnung je nach den Gegebenheiten verändert. Der Parametersatz mit der kleinsten Fehlerquadratsumme dient als Ausgangspunkt des nächsten Zyklus (Methode des "steepest descent"). Die Inkrementierung erfolgt linear, wenn die Vorzeichen der Parameter nicht sicher festliegen. Im anderen Fall kann logarithmisch vorgegangen werden, was in vielen Fällen die Konvergenz beschleunigt (lineare und logarithmische Netze). Eine weitere Beschleunigung wird durch eine Extrapolationsprozedur versucht, die sich nach jeweils zwölf Zyklen einschaltet. Die Autoren bezeichnen das Verfahren selbst als "bruteforce least-squares curve-fitting" und geben einige Anwendungen auf chemische Analysen an.

Dieses Programm wurde von D. M. BARRY und L. MEITES auf die Auswertung der Titration von Natriumacetat in 3 M-KCl mit Salzsäure angewendet [55]. Die zugehörigen Bedingungsgleichungen wurden so aufgelöst, daß der alkalische Teil der Titration nicht in die Rechnung einbezogen werden mußte. Die  $[\text{OH}^-]$  wurden in der Elektroneutralitätsbedingung vernachlässigt. Die Ausgleichung erfolgte dann über ein bis drei Parameter, nämlich CA, KA und  $f_{\text{H}}$ .

Diesen allgemeineren Kurvenanpassungsmethoden nach der Methode der minimalen Fehlerquadratsumme steht das der nichtlinearen Regression gegenüber, bei dem durch TAYLOR-Reihenentwicklung und Abbruch nach dem linearen Glied eine Linearisierung des Problems erreicht wird, was dann nach GAUSS lösbar ist.

Eine umfassende Herleitung und Anwendung auf zwei physikalisch-chemische Beispiele brachte 1965 W. E. WENTWORTH [56]. Sie beinhaltet die Wichtung der Meßwerte und die Fehlerrechnung für die Parameter. BRAND und RECHNITZ [57] wendeten diese Methode in vereinfachter Form 1970 auf die Standardzumischmethode zur Auswertung von Ionenkonzentrationen an.

WALDMEIER und RELLSTAB haben dann die Prinzipien der Auswertung am Beispiel von Titrationskurven 1973 nochmals dargelegt [58], allerdings ohne die notwendigen partiellen Ableitungen nach den Parametern und ohne das praktische Vorgehen im Programm anzugeben, da dieses kommerziell vertrieben wird. Schließlich gelang CHRISTIANSEN [59] die Auswertung von Titrationsen in wasserfreiem Eisessig mittels nichtlinearer Regression, welche in der Arbeit ausführlich dargestellt ist.

Parallel dazu wurden die folgenden Auswertungen von azidimetrischen Titrationsen in wäßrigem Medium und von mono- und heterovalenten Fällungstitrationen, gültig für Wasser und Wasser-Lösungsmittelmischungen, entwickelt. Dabei wird hinsichtlich der Theorie, der Wichtung und Fehlerrechnung gemäß [56] vorgegangen, auf welches darum verwiesen sei.

Damit die Fehlerfunktion  $S$  mit größter Wahrscheinlichkeitsdichte zum Minimum wird, sind einige Voraussetzungen zu erfüllen:

- Die aufgestellte Funktion (52) muß richtig sein, also ohne Auslassung wichtiger Teilausdrücke formuliert. Daß Titrationsdaten starker Säure-Base-Titrationsen und von Titrationsen schwacher Säuren mit starken Basen durch Modellrechnungen innerhalb der Meßgenauigkeit simuliert werden können, hat EBEL [19, 20] gezeigt. Darum werden hier die entsprechenden Ansätze verwendet. Für Fällungstitrationen werden die in Abschnitt 2.4. hergeleiteten Ansätze benutzt.
- Es dürfen keine anderen Fehler als die zufälligen experimentellen Meßfehler auftreten, d.h. insbesondere keine systematischen Fehler. Einen Hinweis auf irgend einen systematischen Fehler konnte ich bislang nicht finden.
- Die zufälligen Fehler in  $y_{\text{exp}}$  folgen einer Normalverteilung (GAUSS-Verteilung). Die statistische Auswertung von 40 gleichartigen Titrationsen (vgl. 4.3.) ergab für identische Titrationspunkte gute bis leicht rechtsschiefe Normalverteilungen der gemessenen Potentialwerte. Eine Verteilung der Fehler kann jedoch nicht angegeben werden, weil diese unbekannt sind.
- Die Gewichte  $W_i$  sollen ein exaktes Maß für die Genauigkeit der Messungen darstellen. Die  $W_i$  werden nach [56] so gewählt, daß sie die geschätzten Meßfehler in den Variablen berücksichtigen (53).

$$S = \sum_i [W_{x_i} \cdot (x_i - \bar{x})^2 + W_{y_i} \cdot (y_i - \bar{y})^2]$$

mit 
$$W_{x_i} = \frac{\sigma_o^2}{\sigma_{x_i}^2} \quad , \quad (53)$$

und  $\sigma_o^2 =$  eine willkürlich wählbare Konstante

$\sigma_{x_i}^2 =$  geschätzte Varianz in den  $x_i$  .

An jeder Stelle der Matrix der Normalgleichungen treten durch die Wichtung noch zusätzliche Faktoren  $L_i$  auf:

$$L_i = \left[ \frac{\partial F}{\partial x_i} \right]^2 \cdot \frac{1}{W_{x_i}} + \left[ \frac{\partial F}{\partial y_i} \right]^2 \cdot \frac{1}{W_{y_i}} \quad . \quad (54)$$

Dann lauten die Elemente der linken Seite der Matrix allgemein:

für  $j = 1 \dots k$   
läuft  $l = 1 \dots k$  
$$N_{j,l} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial F_i}{\partial K_j} \cdot \frac{\partial F_i}{\partial K_l} \cdot \frac{1}{L_i} \quad . \quad (55)$$

Der Vektor der rechten Seite hat die Elemente

für  $j = 1 \dots k$ : 
$$r_j = \sum_{i=1}^n \frac{\partial F_i}{\partial K_j} \cdot \frac{(y_{exp} - y_{ber})_i}{L_i} \quad . \quad (56)$$

Die Anwendung des Verfahrens auf Titrationskurven gliedert sich in die folgenden Schritte:

Getrennt für Azidimetrie und Fällungsanalyse werden behandelt:

1. Aufstellen der Meßfunktion.
2. Auswahl der zu bestimmenden Konstanten.
3. Partielle Differentiation der Meßfunktion nach allen Parametern.
4. Festsetzen von Anfangswerten für die Parameter.
5. Abschätzen der Meßfehler.

Gemeinsam für alle Auswertungen in 3.4.3. werden behandelt:

1. Die Wichtung der Meßwerte.
2. Die Datendichte.
3. Aufstellen und Lösen des linearen Gleichungssystems.
4. Berechnen von Schätzwerten für die Fehler in den ausgeglichenen Konstanten.
5. Festsetzen des Abbruchkriteriums bei Konvergenz.
6. Die Korrektur der Parameter.

### 3.4.1. Azidimetrie

#### 1. Aufstellen der Meßfunktion (52).

Für die Azidimetrie erhält man beim Arbeiten mit einer einfachen Glaselektrode gegen eine Vergleichselektrode ein Potential als Funktion der Reagenszugabe:

$$E(VR) = E_{\star}^{\circ} + \lg f_{\pm} + \lg (h_o + K_N \cdot [Na^+]) .$$

Benutzt man eine kombinierte Glaselektrode, so wird der gemessene pH-Wert (pHm) als Funktion des Reagenszusatzes ermittelt:

$$P(VR) = pHm = 7 - \frac{\sigma}{S} \cdot [\lg f_{\pm} + \lg (h_o + K_N \cdot [Na^+]) + pH_o] . \quad (57)$$

Wird der Alkalifehler nicht berücksichtigt, so treten Abweichungen in den übrigen Parametern auf. Dies haben auch die Rechnungen zu 2.1.2.1. gezeigt. Die azidimetrischen Titrationsen wurden im vorliegenden Fall mit kombinierten Glaselektroden nach Gleichung (57) verfolgt. Darin bedeutet  $h_o$  die Lösung des Polynoms (59) für die Bestimmung von schwachen Säuren mit starken Basen (AZ2). Im folgenden wird statt  $f_{\pm}$  einfach  $f$  geschrieben und es gelten die Abkürzungen

$$g = g(VR) = h_o + K_N \cdot CT$$

$$l = l(VR) = \lg f_{\pm} .$$

Man findet  $h_o$  für  $H(VR) = 0$  als die jeweils einzige positive Nullstelle (siehe 2.3.1.) der Gleichungen (58) oder (59).

$$H_1(VR) = h^2 + h \cdot (CT - CB) - \frac{K_w}{f^2} \quad (58)$$

$$H_2(VR) = h^3 + h^2 \cdot (CT + \frac{K_a}{f^2}) + h \cdot (\frac{K_a}{f^2} (CT - CB) - \frac{K_w}{f^2}) - \frac{K_a K_w}{f^4} \quad (59)$$

2. Unbekannte Parameter, die durch die Ausgleichsrechnung bestimmt werden sollen.

Tabelle 14:

| Parameter             | AZ 1             | AZ 2     |
|-----------------------|------------------|----------|
| a) unbekannte Größen: |                  |          |
| 1. der Probe          |                  | $C_0$    |
| 2. der Substanz       | -                | $K_a$    |
| 3. der Elektrode      |                  | $\sigma$ |
|                       |                  | $pH_0$   |
|                       |                  | $K_N$    |
| 4. des Lösungsmittels |                  | $K_w$    |
| b) bekannte Größen:   | $T, CR, V_0, VA$ |          |

Die Gruppierung zwischen unbekannten und bekannten Konstanten wird sich in der Praxis oft so verändern, daß der Trennungsstrich nach oben verlegt wird, nachdem für ein bestimmtes Problem die weiter unten stehenden Daten einmal ermittelt worden sind. Dies bedeutet, daß man zunächst einen Fünf- oder Sechspanometerausgleich durchführt und später die gewonnenen Konstanten vorgibt, um dadurch zu zeitsparenden und genaueren Ausgleichungen mit nur wenigen Parametern zu gelangen.

3. Partielle Differentiation der Funktion  $P(VR)$  nach den zu bestimmenden Parametern.

Obwohl die Berechnung des Funktionswertes  $H(VR)$ -je nach Lage vor oder nach dem Protolyse-pH-Wert der Neutralsalzlösung über verschiedene numerische Rechenwege verläuft [19,20], ist die partielle Differentiation von (57) mit (58) und (59) an der Stelle  $h_0$  für den gesamten Bereich der Titration möglich.

Für AZ 1 und AZ 2 formal gemeinsame partielle Differentiale:

$$\frac{\partial P}{\partial \sigma} = -\frac{1}{s} [pH_o + \lg(g) + 1]$$

$$\frac{\partial P}{\partial pH_o} = -\frac{\sigma}{s}$$

$$\frac{\partial P}{\partial K} = -\frac{\sigma}{s} \cdot \frac{CT}{\ln 10 \cdot g}$$

Ebenfalls formal identisch ist für beide Titrationstypen die äußere Ableitung  $\alpha$  von Gleichung (57) nach dem jeweiligen Parameter  $K_i$ .

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial K_i} &= \frac{-\sigma}{s \cdot g \cdot \ln 10} \cdot \frac{\partial h_o}{\partial K_i} \\ &= \alpha \cdot \frac{\partial h_o}{\partial K_i} \end{aligned}$$

Die innere Ableitung  $\partial h_o / \partial K_i$  wird durch implizites Differenzieren von  $H_1(VR)$  bzw.  $H_2(VR)$  erhalten.

AZ 1:

Es gilt die Abkürzung  $NE = 2 \cdot h_o + CT - CB$ .

$$\frac{\partial P}{\partial CO} = \frac{a \cdot V0 \cdot h_o}{VG \cdot NE}$$

$$\frac{\partial P}{\partial Kw} = \frac{a}{f^2 \cdot NE}$$

AZ 2:

Mit der Abkürzung (60) erhält man (61-63).

$$NEN = 3 \cdot h_o + 2 \cdot (CT + Qa) + (Qa \cdot (CT - CB) - Qw) / h_o \quad (60)$$

$$\frac{\partial P}{\partial CO} = \frac{a \cdot V0 \cdot Qa}{VG \cdot NEN} \quad (61)$$

$$\frac{\partial P}{\partial Ka} = \frac{a \cdot [Qw / (h_o \cdot f) + (CB - CT - h_o) / Qf]}{NEN} \quad (62)$$

$$\frac{\partial P}{\partial Kw} = \frac{a \cdot (1 + Qa / h_o)}{f^2 \cdot NEN} \quad (63)$$

Der Faktor  $Q_f$  in (62) stellt den Quotienten aller mittleren Aktivitätskoeffizienten in der Aziditätskonstante dar:

$$K_a = Q_a \cdot Q_f = \frac{[H_3O^+] \cdot [B]}{[HB]} \cdot \frac{f_h \cdot f_B}{f_{HB}}$$

Da für ungeladene Teilchen  $a \approx C$  gilt, kann der mittlere Aktivitätskoeffizient  $f_{\pm} = 1$  gesetzt werden. Die Konzentrationsquotienten  $Q_a$  und  $Q_w$  ergeben sich durch schrittweises Einrechnen des Aktivitätskoeffizienten (siehe 2.1.1.). Unterläßt man diese Operation, so werden keine thermodynamischen Konstanten erhalten.

Der den Formeln (61-63) gemeinsame Ausdruck NEN (60) wurde durch Kürzen mit  $h_o$  so angelegt, daß die Summanden annähernd gleiche Größenordnung besitzen. Die partielle Differentiation nach der unabhängig Variablen  $x$  - hier dem Reagentvolumen  $VR$  - ist aus den in Abschnitt 2.5. dargelegten Gründen von besonderem Interesse. Die Ausführung erfolgt nur für schwache ungeladene Säuren. Gemäß Gleichung (55) und (56) wird das Differential  $\delta P / \delta VR = P'$  im vorliegenden Fall mit zur Wichtung der Meßdaten herangezogen.

$$P' = -\frac{\sigma}{s} \left[ l' + \frac{g'}{g \cdot \ln 10} \right] \quad (64)$$

Darin ist

$$\begin{aligned} g' &= h_o' + K_N \cdot CT' \\ &= h_o' + K_N \cdot (CR - CT) / VG. \end{aligned}$$

$h_o'$  berechnet sich aus (58) für AZ1 mit  $v = f'/f$

$$h_o' = \frac{h_3(CR - CT + CB) / VG + 2 \cdot Q_w \cdot v}{NE}$$

und für AZ2 aus (59) zu

$$\begin{aligned} h_o' &= \frac{h_o [(CT - CR) / VG + 2 \cdot v \cdot Q_a] - v \cdot Q_w \cdot (2 + Q_a / h_o)}{NEN} \\ &+ \frac{Q_a [(CB + CT - CR) / VG + v (CT - CB)]}{NEN} \end{aligned}$$

Weiter ist bei Anwendung der DEBYE-HÜCKEL' schen Aktivitätskoeffizienten

$$\lg f = l = \frac{-0.5 \cdot \sqrt{I}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{I}}$$

$$l' = \frac{-l'}{\sqrt{I} (4 + 9 \cdot I + 12 \sqrt{I})}$$

Die Ionenstärke ist für

$$\text{AZ 1} \quad I = \frac{1}{2} (CT + CB + h_o + \frac{Kw}{h_o \cdot f^2}) ,$$

$$\text{AZ 2} \quad I = \frac{1}{2} (CT + [B] + h_o + \frac{Kw}{h_o \cdot f^2}) .$$

$$I' = \frac{1}{2} (CT' + [B]' + h_o' + (\frac{Kw}{h_o \cdot f^2})') \quad (65)$$

Man findet  $I'$  mit den folgenden Teilausdrücken:

$$CT' = (CR - CT) / VG$$

$$CB' = -CB / VG$$

$$\frac{\partial}{\partial VR} \left[ \frac{Kw}{h_o \cdot f^2} \right] = - \left[ \frac{h_o'}{h_o} + \frac{2 \cdot f'}{f} \right] \cdot \frac{Qw}{h_o} \quad (66)$$

$$\frac{\partial}{\partial VR} [B] = -Ka \cdot CB \cdot \left[ \frac{1}{VG (h_o \cdot f^2 + Ka)} + f^2 \frac{h_o' + 2 \cdot h_o \cdot l' \cdot \ln 10}{(h_o \cdot f^2 + Ka)} \right] .$$

Dabei ist B die zur titrierten Säure korrespondierende Base mit der Konzentration

$$[B] = \frac{Ka \cdot CB}{h_o \cdot f^2 + Ka} .$$

Die Schwierigkeit der Berechnung von  $P'$  unter Einschluß des mittleren Aktivitätskoeffizienten liegt darin, daß zur Bestimmung von  $l'$  und  $I'$  (65) bereits  $f'$  und  $l'$  in (66) und (67) bekannt sein müssen.

Es gilt der Zusammenhang:

$$l' = \frac{f'}{f \ln 10} = \frac{v}{\ln 10} .$$

Zur Lösung kann man analog der Berechnung von  $f_{\pm}$  vorgehen (siehe Abschnitt 2.1.1.). Als Anfangsnäherung setzt man dann für  $f'$  den Differenzenquotienten  $\Delta f / \Delta VR$  an. Für den vorliegenden Fall wird der direkte Einsatz des Differenzenquotienten in (64) gemäß

$$l' = \frac{\Delta f}{\Delta VR} \cdot \frac{1}{f \cdot \ln 10}$$

als die praktikabelste Lösung angesehen.

#### 4. Ausgangsnäherungen für die Parameter.

a) Die Vorlagekonzentration  $C_0$  läßt sich am besten aus dem Reagensvolumen beim größten Potentialsprung annähern. Die so gewonnene Näherung für den Endpunkt genügt für Titrationskurven mit steilen Potentialsprüngen AZ 1 bis hin zu AZ 2  $pK_a < 10$ . Genauere Eingangswerte können aus den Verfahren nach HAHN [5] oder FORTUIN-KELLER-RICHTER [8] gewonnen werden. Sie bedingen größeren Rechenaufwand, erbringen aber bei flachem Potentialverlauf bessere Näherungswerte als das arithmetische Mittel aus den Volumenwerten beim größten Potentialschritt. Findet der Rechner keinen Potentialsprung (z.B. AZ 2  $pK_a > 9$ ), so wird die Mitte der digitalisierten Volumenachse als genähertes Endpunktvolumen  $VE_n$  festgelegt.

$$C_0 = CR \cdot VE_n / V_0$$

b) Die Aziditätskonstante wird aus  $pK_{a_n} = pH(VE_n/4)$  zu  $K_a = 10^{-pK_{a_n}}$  berechnet. Wenn  $pK_{a_n} < 3$  ist, so rechnet man mit einer nach oben korrigierten Konstante, z.B.  $K_a = 10^{1-pK_{a_n}}$ .

c) Die Elektrodenfaktoren werden mit

$$pH_o = 6.9, \quad \sigma = 0.985 \cdot s \quad \text{und} \quad K_N = 5 \cdot 10^{-12} \quad \text{angenähert.}$$

Die Steilheit erreicht nur im Idealfall den NERNST-Wert.

d) Das Ionenprodukt des Wassers ist bei  $25^\circ C$  mit  $K_w = 1.01 \cdot 10^{-14}$  anzusetzen.

### 5. Das Abschätzen der Meßfehler.

Die Volumendosierung mit METROHM Dosimat E 415 und 10 ml Kolbenbüretten erfolgt mit ungefähr  $\Delta VR \pm 10^{-3} \cdot \Delta VR$ .

Für die pH-Wert- und Potentialmessungen gibt Tabelle 15 die Genauigkeit der verschiedenen Geräte an:

Tabelle 15:

| Gerät                                                                       | $\pm$ pH | $\pm$ mV |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------|----------|
| KNICK Digital pH-Meter                                                      | 0.001    | 0.1      |
| METROHM Potentiograph E 436<br>1 pH / Skalenbreite<br>100 mV / Skalenbreite | 0.003    | 0.2      |
| METROHM Titroprint E 475                                                    | 0.005    | 0.5      |
| METTLER DK 10 - DK 15 - DK 13                                               | 0.01     | 1        |

### 3.4.2. Fällungstitrationen

#### 1. Die Meßfunktion.

Wird eine beliebige Ionenaktivität gemessen, so erhält man das Potential

$$E(VR) = E_{*}^{\circ} + s \cdot [\lg f_{\pm} + \lg [X]] . \quad (68)$$

Die Indikatorionenkonzentration CX muß wegen der möglichen Unterschreitung der Stellenzahl des Rechners durch einige Differenzen auf den Rechenwegen der Tabelle 9 aus den Löslichkeitsprodukten (69-71) der Tabelle 16 ermittelt werden. Alle Ansätze gelten für das Arbeiten mit Normallösungen.

$CN_0$  stellt die chemisch sinnvolle Lösung des Niederschlagpolynoms für  $N(VR) = 0$  dar. Damit erhält man jeweils für den Bereich vor und nach dem Äquivalenzpunkt eine andere Meßfunktion (72a - 72f) aus (68), die nach den Parametern zu differenzieren ist.

Abkürzend wird für  $f_{\pm}$  wieder nur f geschrieben und an geeigneten Stellen werden die mehreren Formeln gemeinsamen Ausdrücke sinnvoll substituiert.

| Typ              | Löslichkeitsprodukt                                               | Niederschlagspolynom:                                                                                  | N(VR) = |
|------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| AX               | $Kl = (CB - CN) \cdot (CT - CN) \cdot f_{\pm}^2$ (69)             | $CN^2 - CN(CB + CT) + CB - CT - Kl/f_{\pm}^2$ (69a)                                                    |         |
| AX <sub>2</sub>  | $Kl = (CT - 2 \cdot CN)^2 \cdot (CB/2 - CN) \cdot f_{\pm}^3$ (70) | $CN^3 - CN^2(CT + CB/2) + CN(CT \cdot CB/2 + CT^2/4) - CT^2 \cdot CB/8 + Kl/(4 \cdot f_{\pm}^3)$ (70a) |         |
| X <sub>2</sub> A | $Kl = (CB - 2 \cdot CN)^2 \cdot (CT/2 - CN) \cdot f_{\pm}^3$ (71) | $CN^3 - CN^2(CB + CT/2) + CN(CB \cdot CT/2 + CB^2/4) - CB^2 \cdot CT/8 + Kl/(4 \cdot f_{\pm}^3)$ (71a) |         |

Tabelle 16

$$E(VR) = E_{*}^{\circ} + \sigma \cdot (\lg f + L) \quad (72)$$

Die Größe L berechnet sich nach

Tabelle 17: Formeln (72a - f).

| Typ              | VR $\leq$ VE                                             | VR $>$ VE                                                |
|------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| AX               | $\lg \frac{KL / f^2}{CB - CN_o} \quad (a)$               | $\lg (CT - CN_o) \quad (b)$                              |
| AX <sub>2</sub>  | $\frac{1}{2} \lg \frac{KL / f^3}{CB/2 - CN_o} \quad (c)$ | $\lg (CT - 2 \cdot CN_o) \quad (d)$                      |
| X <sub>2</sub> A | $\lg (CB - 2 \cdot CN_o) \quad (e)$                      | $\frac{1}{2} \lg \frac{KL / f^3}{CT/2 - CN_o} \quad (f)$ |

## 2. Unbekannte Konstanten.

Für die genannten Fällungsanalysen sind  $E_{*}^{\circ}$ ,  $\sigma$ , C0 und KI zu bestimmen. Oft kann  $\sigma$  jedoch mit dem NERNST-Faktor identifiziert werden.

## 3. Die partiellen Ableitungen.

Den Gleichungen (72) sind die folgenden partiellen Differentiale gemeinsam:

$$\frac{\partial E}{\partial E_{*}^{\circ}} = 1$$

$$\frac{\partial E}{\partial \sigma} = \lg f + L.$$

Für die übrigen Differentiale gelten die Ausdrücke der Tabellen 18 - 20.

Abkürzungen:

$$v = f' / f$$

$$b = \sigma / \ln 10$$

$$q = v \cdot Ql \cdot VG.$$

Die Ausdrücke c und m wurden durch Kürzen wiederum so gewählt, daß Summanden gleicher Größenordnung verknüpft werden.

Tabelle 18: Partielle Differentiale  
monovalente Fällungstitration AX  
 $e = 2 \cdot CN_0 - CB - CT$

| Differential                          | $VR \leq VE$                                                                            | $VR > VE$                                                                |
|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| $\frac{\partial CN_0}{\partial C0} =$ | $\frac{V0 \cdot (CN_0 - CT)}{VG \cdot e}$                                               |                                                                          |
| $\frac{\partial E}{\partial C0}$      | $\frac{V0 \cdot b}{VG \cdot e}$                                                         | $\frac{V0 \cdot b}{VG \cdot e}$                                          |
| $\frac{\partial CN_0}{\partial KI} =$ | $\frac{1}{b \cdot f^2}$                                                                 |                                                                          |
| $\frac{\partial E}{\partial KI}$      | $\frac{b}{KI} \cdot \left[ 1 + \frac{qI}{CS \cdot e} \right]$                           | $\frac{-b}{CX \cdot f^2 \cdot e}$                                        |
| $\frac{\partial CN_0}{\partial VR} =$ | $\frac{CN_0 \cdot (CR - CB - CT) - CB \cdot (CR - 2 \cdot CT) - 2 \cdot q}{VG \cdot e}$ |                                                                          |
| $\frac{\partial E}{\partial VR}$      | $b \cdot \left[ \frac{CB + VG \cdot CN_0}{VG \cdot CS} - v \right]$                     | $b \cdot \left[ \frac{CR - CT - VG \cdot CN_0}{VG \cdot CX} + v \right]$ |

Tabelle 19: Partielle Differentiale

heterovalente Fällungstitration  $AX_2$

$$g = CN_0 - CT + CT^2 / (4 \cdot CN_0)$$

$$c = 3 \cdot CN_0 - 2 \cdot CT - CB + CT \cdot (CB + CT / 2) / (2 \cdot CN_0)$$

$$d = 2 \cdot CR - 3 \cdot CB - 2 \cdot CT$$

| Differential                          | VR ≤ VE                                                                                                                                                                   | VR > VE                                                                           |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| $\frac{\partial CN_0}{\partial CO} =$ | $\frac{VO \cdot g}{2 \cdot VG \cdot c}$                                                                                                                                   |                                                                                   |
| $\frac{\partial E}{\partial CO}$      | $\frac{b \cdot VO}{4 \cdot VG \cdot CS} \left( \frac{g}{c} - 1 \right)$                                                                                                   | $-\frac{b \cdot VO \cdot g}{CX \cdot VG \cdot c}$                                 |
| $\frac{\partial CN_0}{\partial KI} =$ | $\frac{-1}{4 \cdot CN_0^3 \cdot c}$                                                                                                                                       |                                                                                   |
| $\frac{\partial E}{\partial KI}$      | $\frac{b}{2 \cdot KI} \left[ 1 - \frac{QI}{4 \cdot CN_0 \cdot CS \cdot c} \right]$                                                                                        | $\frac{b}{2 \cdot CN_0 \cdot CX \cdot f^3 \cdot c}$                               |
| $\frac{\partial CN_0}{\partial VR} =$ | $\frac{CN_0 \cdot (d/2 + CB) - d \cdot CT - CR \cdot CB + \left[ 3q + CT \cdot CB \cdot (2 \cdot CR - 3 \cdot CT) / 2 \right] / \left[ 4 \cdot CN_0 \right]}{VG \cdot c}$ |                                                                                   |
| $\frac{\partial E}{\partial VR}$      | $b \cdot \left[ \frac{CB + 2 \cdot VG \cdot CN'_0 - \frac{v}{2}}{4 \cdot VG \cdot CS} - \frac{v}{2} \right]$                                                              | $b \cdot \left[ \frac{CR - CT - 2 \cdot VG \cdot CN'_0}{VG \cdot CX} + v \right]$ |

**Tabelle 20: Partielle Differentiale**  
**heterovalente Fällungstitration  $X_2A$**   
 $m = 3 \cdot CN_o - CT - 2 \cdot CB + CB \cdot (CB/2 + CT) / (2 \cdot CN_o)$   
 $p = CR - CT - 2 \cdot CB$

| Differential                          | $VR \leq VE$                                                                                                      | $VR > VE$                                                                                                                     |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\frac{\partial CN_o}{\partial CO} =$ | $\frac{VO \cdot [CN_o - (CB + CT) / 2 + CB \cdot CT / (4 \cdot CN_o)]}{VG \cdot m}$                               |                                                                                                                               |
| $\frac{\partial E}{\partial CO} =$    | $\frac{b}{CX} \cdot \left[ \frac{VO}{VG} - 2 \cdot \frac{\partial CN_o}{\partial CO} \right]$                     | $\frac{b}{2 \cdot CS} \cdot \frac{\partial CN_o}{\partial CO}$                                                                |
| $\frac{\partial CN_o}{\partial KI} =$ | $\frac{-1}{4 \cdot CN_o \cdot f^3 \cdot m}$                                                                       |                                                                                                                               |
| $\frac{\partial E}{\partial KI} =$    | $\frac{b}{2 \cdot CN_o \cdot CX \cdot f^3 \cdot m}$                                                               | $\frac{b}{2 \cdot KI} \cdot \left[ 1 - \frac{QI}{4 \cdot CN_o \cdot CS \cdot m} \right]$                                      |
| $\frac{\partial CN_o}{\partial VR} =$ | $\frac{p \cdot CN_o - CB \cdot (p + CB - CT) + [CB \cdot (CR - 3 \cdot CT) / 2 + 3 \cdot q]}{2 \cdot VG \cdot m}$ | $\frac{b \cdot \left[ \frac{2 \cdot VG \cdot CN_o - CR + CT}{4 \cdot VG \cdot CS} - \frac{v}{2} \right]}{2 \cdot VG \cdot m}$ |
| $\frac{\partial E}{\partial VR} =$    | $b \cdot \left[ v - \frac{CB + 2 \cdot VG \cdot CN_o}{VG \cdot CX} \right]$                                       | $b \cdot \left[ \frac{2 \cdot VG \cdot CN_o - CR + CT}{4 \cdot VG \cdot CS} - \frac{v}{2} \right]$                            |

#### 4. Anfangswerte für die Parameter

- Die Vorlagekonzentration  $C_0$  wird wie in der Azidimetrie aus dem größten Potentialsprung bestimmt.
- Für die Steilheit  $\sigma$  setzt man den NERNST-Faktor an.
- Das komplexe Standardpotential  $E_{**}^{\ominus}$  erhält man aus dem ersten Potentialmeßwert und der Anfangskonzentration:

$$CA = C_0 \cdot V_0 / VA$$

$$E_{**}^{\ominus} = E_1 - \sigma \cdot \lg CA .$$

- Der Näherungswert für das Löslichkeitsprodukt kann leicht aus je einem Potentialwert vor ( $E_1$ ) und nach dem Äquivalenzpunkt ( $E_2$ ) errechnet werden.

Die Herleitung wird hier nur für monovalente Fällungen AX ausgeführt:

Im Meßpunkt  $E_1$  herrscht genähert für X die Konzentration

$$CX = KI / C_1 .$$

Dabei ist die Konzentration des Ions A gegeben als  $C_1$ .

$$C_1 = \frac{C_0 \cdot V_0 - CR \cdot VR_1}{VA + VR_1}$$

Im Meßpunkt  $E_2$  liegt ein Überschuß an X mit der Konzentration  $C_2$  vor.

$$C_2 = \frac{CR \cdot VR_2 - C_0 \cdot V_0}{VA + VR_2}$$

Daraus ergeben sich die beiden Gleichungen

$$E_1 - E_{**}^{\ominus} = \sigma \cdot \lg ( KI / C_1 )$$

$$E_2 - E_{**}^{\ominus} = \sigma \cdot \lg C_2 .$$

Diese werden nach KI aufgelöst:

$$KI_{AX} = C_1 \cdot C_2 \cdot 10^{-\frac{E_2 - E_1}{\sigma}} .$$

Für heterovalente Fällungen findet man entsprechend

$$Kl_{AX_2} = C_1 \cdot C_2^2 \cdot 10^{-\frac{2(E_2 - E_1)}{\sigma}}$$

$$Kl_{X_2A} = C_1^2 \cdot C_2 \cdot 10^{-\frac{2(E_1 - E_2)}{\sigma}}$$

In den nachfolgenden Rechenprogrammen werden die Meßpunkte  $E_1$  und  $E_2$  so ausgewählt, daß sie möglichst bei  $VE \pm \frac{2}{3}VE$  zu liegen kommen. Die gefundenen Näherungswerte stimmen bei theoretischen Titrationskurven innerhalb einer Zehnerpotenz und bei praktischen Titrationskurven innerhalb von drei Zehnerpotenzen mit den gesuchten Löslichkeitsprodukten überein.

### 3.4.3. Praktische Ausführung der Ausgleichsrechnung

#### 1. Die Wichtung

Beim Aufstellen der Matrix der Normalgleichungen zur Berechnung der Korrekturen für die Parameter sind die einzelnen Meßpunkte mit ihrem Gewicht anzusetzen.

- a) Nach Gleichung (53) werden die Gewichte als reziproke Größen der Varianzen der Meßfehler in den Variablen definiert. In 3.4.1.5. (Tabelle 15) wurden die bei Titrationsmöglichkeiten möglichen Meßfehler angegeben. Danach kann der Fehler der Volumendosierung im Verlauf der Titration konstant mit  $\sigma_{x_i} = 0.001 \cdot \Delta VR$  angesetzt werden. Die Fehler in der Potentialmessung sind jedoch nicht allein von der Genauigkeit des Meßgerätes abhängig. Sie sind bei schnellen und großen Potentialänderungen auch durch die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes und seine Labilität in der Nähe des Äquivalenzpunktes beeinflusst. Dies soll als Funktion der Potentialänderung mit dem Volumen ausgedrückt werden:

$$\sigma_{y_i} = 0.03 \cdot (\partial P / \partial VR)_i$$

Der Schätzwert  $\sigma_0$  wird nun günstig mit  $\sigma_{x_i}$  gleichgesetzt. Damit werden alle

$$w_{x_i} = 1, \quad w_{y_i} = \frac{\sigma_0^2}{9 \cdot 10^{-4} \cdot (\partial P / \partial VR)_i^2}$$

Auswertungen nach dieser Methode erbrachten exakte Ergebnisse nach wenigen Iterationen ( $It < 10$ ). Allerdings konnte in gewissen Fällen (siehe den folgenden Punkt 2) mit großer Regelmäßigkeit immer dann keine Konvergenz erhalten werden, wenn eine der Meßdaten im Intervall  $0.98 \cdot VE < VE < 1.02 \cdot VE$  lag. Dieses Verhalten ist zudem an solche Titrationsen geknüpft, die sehr große Potentialsprünge aufweisen. Es ist darauf zurückzuführen, daß die Abfrage nach dem numerisch gangbaren Rechenweg über einen Näherungswert für den Äquivalenzpunkt erfolgt. Ein in diesem Bereich auf dem falschen Wege berechnetes Potential schlägt bei den oben gewählten Gewichten immer noch auf die Fehlerquadratsumme durch und führt zu abweichenden Parameterkorrekturen.

- b) Empirisch gewählte Gewichte erbrachten etwas zuverlässigeres Verhalten:

Alle Meßpunkte erhalten zunächst das Gewicht  $W_1 = 1$ .

Aus der Überlegung heraus, daß bei Fällungen das Anfangspotential schlecht definiert ist, setzt man  $W_1 = 0$  und für azidimetrische Titrationsen  $W_1 = 0.5$ ,  $W_2 = 0.85$ .

Die Gewichte im Bereich des Potentialsprungs  $j$  werden dann zu  $W_j = W_{j-1} = W_{j+1} = 0.05$ ,  $W_{j-2} = W_{j+2} = 0.85$  vergeben.

- c) Das radikalste Vorgehen der Elimination von drei bis fünf Meßwerten im Bereich des Potentialsprungs ergab die besten Ergebnisse und kaum einmal Konvergenzprobleme. Man erreicht dies entweder durch die Gewichtungsfaktoren

$$W_j = W_{j-1} = W_{j+1} = W_{j-2} = W_{j+2} = 0$$

oder rechenzeitsparender durch Abfrage der Punkte und Überspringen des Rechenabschnittes.

## 2. Die Punktdichte

Im Zusammenhang mit der Wichtung der Meßwerte muß auch ihre zur Auswertung verfügbare Anzahl gesehen werden.

In den bisher getätigten Rechnungen wurden zunächst alle Meßpunkte in die Auswertung einbezogen. Danach wurde diese mit jedem zweiten, dritten u.s.w. bis  $n / (3 \cdot k)$ -ten Meßwert wiederholt, um den Einfluß der verschiedenen Datendichten studieren zu können. Es stehen also minimal  $3 \cdot k$  Werte zur Regression an. Dabei bestätigte sich die Erwartung, daß die Ergebnisse, die aus einer möglichst großen Anzahl von Daten ermittelt wurden, im allgemeinen am zuverlässigsten waren.

Bei diesem Vorgehen ergaben sich die vorher beschriebenen Schwierigkeiten der Auswertung. Auch in einigen wenigen anderen Fällen wurde bei unterschiedlicher Punktdichte einmal Konvergenz, das andere Mal Divergenz oder Oszillation der Parameter erhalten. Eine Begründung hierfür ist nicht offensichtlich gegeben.

Wenn möglich sollten insgesamt ca. 40 Daten pro Titration gemessen werden. Diese Anzahl erlaubt dann Auswertungen mit verschiedenen Punktdichten nach obigem Schema. Sobald die erste Auswertung innerhalb einer maximalen Iterationszahl erfolgreich war, kann abgebrochen und das Ergebnis ausgedruckt werden. Vom praktischen Vorgehen wäre es wünschenswert, mit möglichst wenigen Meßdaten auszukommen. Dies verkürzt die Titrations- und Auswertezeit erheblich. Eine sinnvolle statistische Absicherung der  $k$  Parameter ist durch ungefähr  $n > 3k$  Daten gegeben.

### 3. Aufstellen und Lösen des Systems der Normalgleichungen

Die Matrix der Normalgleichungen  $N$  (55) ist symmetrisch. Zusammen mit dem Vektor  $r$  der rechten Seite (56) kann ihre Lösung nach dem verketteten GAUSS'schen Algorithmus oder unter spezieller Ausnutzung der Symmetrie nach dem Verfahren von CHOLESKY vorgenommen werden. Beide Wege unterscheiden sich nur in der Aufstellung der Dreiecksmatrix  $D$ . Dabei ist im letzten Fall zur Berechnung der Diagonalelemente  $d_{ii}$  jeweils eine Quadratwurzel zu ziehen. Dies wirkt sich gerade bei kleinen Zahlen durch Heranziehen der gültigen Ziffern an den Dezimalpunkt günstig auf die Rechengenauigkeit aus. Allerdings sind im Programm wegen möglicher imaginärer Lösungen entsprechende Abfragen einzusetzen.

Das gestaffelte Gleichungssystem wird rekursiv gelöst und ergibt als Diagonalelemente  $n_{ii} = \Delta K_i$  die gesuchten Parameterkorrekturen.

Beide Berechnungsarten wurden zur Auswertung aller Titrationstypen eingesetzt. Abfragen bezüglich der Unterschreitung der Stellenzahl des Rechners ( 11 gültige Dezimalstellen ) bei Differenzbildungen konnten in keinem Fall numerische Probleme aufzeigen. Solche traten jedoch bei Verwendung eines Unterprogrammes der Rechenanlage für Matrizeninversion nach JORDAN immer dann auf, wenn Auswertungen mit Parametern zu unterschiedlicher Größenordnung vorgenommen wurden.

Allein Titrationsen vom Typ AZ1 mit  $C_0$ ,  $\sigma$ ,  $pH_0$  als Parameter waren auf dem Weg der Matrizeninversion und -multiplikation auswertbar:

$$\begin{aligned} N \cdot \underset{\sim}{x} &= \underset{\sim}{r} \\ \underset{\sim}{x} &= N^{-1} \cdot \underset{\sim}{r} \end{aligned}$$

#### 4. Angabe von Schätzwerten für die Fehler in den ausgeglichenen Parametern

Die Inverse  $N^{-1}$ , auch Kovarianzmatrix  $C$  genannt, öffnet den Zugang zur Abschätzung von Fehlern in den Parametern [56]. Wie im Punkt 1. dargestellt, werden die Meßfehler der Variablen über die Gewichte berücksichtigt. Man erhält dann mit den Diagonalelementen  $c_{ii}$  der Kovarianzmatrix Schätzungen für die Standardabweichung der Parameter:

$$\sigma_{K_i} = \sigma_0 \cdot \sqrt{c_{ii}} \quad .$$

Zur Kontrolle des Schätzwertes von  $\sigma_0^2$  wird dieser mit der berechneten Varianz der Einzelmessung  $\sigma_m^2$  verglichen. Wenn beide in derselben Größenordnung liegen, so ist der Schätzwert akzeptabel. Man berechnet das jeweilige Minimum der Fehlerquadratsumme zu

$$S_{\min} = \sum_{i=1}^n \frac{(y_{\text{exp}} - y_{\text{ber}})_i^2}{L_i} - \sum_{j=1}^k r_j \cdot \Delta K_j \quad (73)$$

und

$$\sigma_{\min} = \frac{S_{\min}}{n - k} \quad .$$

In den Rechnungen mit vereinfachter Wichtung nach 2 c) wird der Fehler der Parameter aus (74) berechnet.

$$\sigma_{K_i} = \sqrt{\sigma_{\min}^2 \cdot c_{ii}} \quad (74)$$

Die Kovarianzmatrix konnte dabei mit Hilfe von  $k$  Einheitsvektoren nach dem Verfahren von CHOLSKY ohne numerische Fehler erhalten werden.

## 5. Das Abbruchkriterium bei Konvergenz

Die Fehlerquadratsumme (73) sollte bei Konvergenz schrittweise kleiner werden und sich dem Minimum nähern. Als Abbruchkriterium ist  $\Delta S_{\min} < 0.01 \cdot \sigma_0^2$  geeignet [56].

Ein zweites Verfahren, den Rechengang nach genügender Genauigkeit abzuschließen, wird im Zusammenhang mit einer sinnvollen Parameterkorrektur angegeben.

## 6. Die Korrektur der Parameter

Der iterative Prozeß bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums wird, ausgehend von geschätzten Werten für die zu bestimmenden Konstanten  $K_i$ , durch die errechneten Korrekturen  $\Delta K_i$  aufrechterhalten:

$$K_{i,\text{neu}} = K_{i,\text{alt}} + \Delta K_i.$$

Dieser Vorgang führt unkontrolliert bei Titrationskurven zur Divergenz oder weit häufiger zu negativen Konstanten, was einen Fehler des Programms nach sich zieht. Der Grund dafür liegt in den stark unterschiedlichen Größen der Konstanten. So machen sich kleine Fehler in einer Konstanten in übergroßen Korrekturen von z.B. Elektrodenfaktoren bemerkbar. Diese weichen jedoch real nicht stark von ihren Standardwerten ab. Eine Rückkehr des Prozesses ist ohne arithmetischen Fehler dann meist nicht mehr möglich. Da bis auf das Standardpotential von Meßketten  $E^{\theta}_*$  keine der in Tabelle 14 und 3.4.2.2. aufgeführten Konstanten negative Werte annehmen kann, muß also dafür gesorgt werden, daß die Korrekturen nicht größer als die Parameter selbst ausfallen.

Hierzu werden Kontrollgrößen  $ABW_i$  eingeführt, die die maximale relative Änderung des Parameters überwachen. Liegt die maximale relative Änderung des Parameters im Intervall  $0 \leq ABW_i < 1$ , so kann er nie negativ werden, sondern allenfalls gegen Null laufen.

Eine zweite Reihe von Kontrollvariablen  $GEN_i$  prüft, ob sich die Änderung eines Parameters unterhalb der darin spezifizierten prozentualen Genauigkeit befindet und hält dann den Wert dieses Parameters fest. Das Abbruchkriterium ist dann erfüllt, wenn alle  $k$  Konstanten nur noch um  $\Delta K_i < GEN_i$  verändert werden sollen (Variable  $ABBR = k$ ).

Das folgende Flußdiagramm ( Abb. 19 ) veranschaulicht die Abläufe. Die verwendeten Symbole beziehen sich auf die Namen in den ALGOL-Programmen und bedeuten:

- G = Zahl der Parameter,
- AR[I,I] = Diagonalelemente des rekursiv gelösten Gleichungssystems
- = Parameterkorrektur,
- PAR [I] = Feld der Parameter,
- ABW [I] = Feld der maximalen relativen Abweichungen,
- GEN [I] = Feld der geforderten prozentualen Änderung.

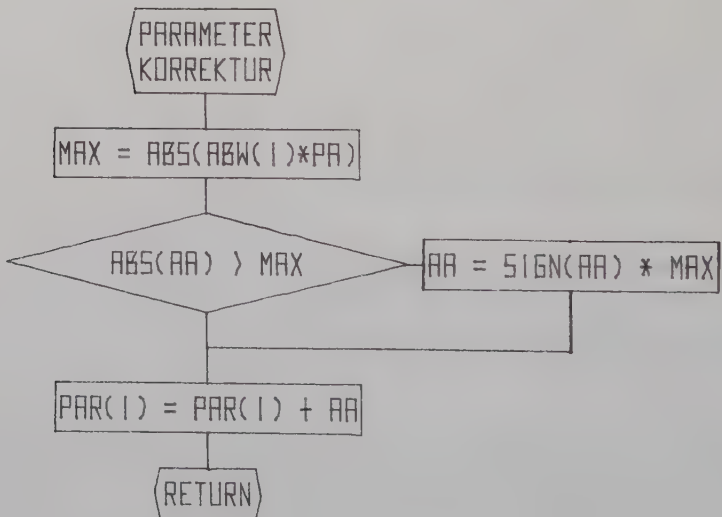
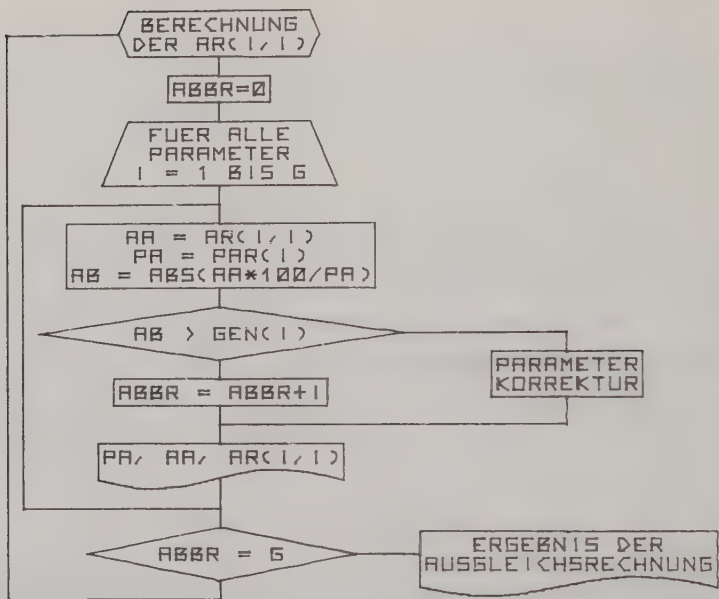


Abb. 19

### 3.4.4. Allgemeiner Programmablauf

#### A. Dateneingabe

##### 1. Gemeinsame Kopfdaten :

- a) Druckmodus, Tabellenausdruck, Lochkartenausgabe.
- b) Für jeden Parameter: Parameternamen, %-Genauigkeit, maximale relative Abweichung.

##### 2. Für jede Titration :

- a) Name und Kennziffer
- b) Art der Meßdaten ( pH, mV, Potentialdifferenzen ), APP
- c) Theoretischer oder geschätzter Äquivalenzpunkt in ml Reagensverbrauch, VET
- d) Vorlage- und Gesamtanfangsvolumen, V0, VA
- e) Reagensvolumen beim ersten Meßwert, VR
- f) Reagenschrittweite, DVR
- g) Reagenskonzentration, CR
- h) Temperatur in °Celsius, TC
- i) Folge der Meßdaten, abgeschlossen mit der Zahl 10000 ( beim letzten Datensatz -10000 ).

#### B. Datenaufbereitung

- 1. Potentialdifferenzen ( z.B. von METROHM Titroprint E 475 ) werden addiert und in der Azidimetrie eine  $\text{pH}_0$ -Korrektur ( Fällungsanalyse:  $E^{\circ}_{*}$  - Korrektur ) vorgenommen.

- 2. Titrationsdaten von Basen werden in pOH-Werte transformiert.

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}.$$

Die errechneten Konstanten sind dann als Basizitätskonstanten zu interpretieren.

Die Rücktransformation

$$14 - \text{pKb} = \text{pKa}$$

erbringt den pK-Wert der korrespondierenden Säure.

- 3. Bei Fällungsanalysen müssen relative Potentialwerte so umgekehrt werden, daß der theoretische Potentialverlauf, der durch die Zu- oder Abnahme an Indikatorion gegeben ist, erhalten wird.

### C. Auswertung

1. Rechnung für verschiedene Datendichte mit
2. Suche des Potentialsprungs,
3. Besetzen der Parameter mit Anfangswerten,
4. Berechnen der Titrationskurven unter
5. Einrechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten,
6. Bilden der partiellen Differentiale an der entsprechenden Stelle,
7. Auffüllen der Matrix mit den Produktsummen,
8. Lösen des linearen Gleichungssystems,
9. Kontrolle und Korrektur der Parameter,
10. Einspeichern der Parameter, die die bisher minimalste Summe der Fehlerquadrate ergeben haben,
11. Ergebnisprotokoll mit Fehlerangabe für die einzelnen Konstanten,
12. Tabelle der gemessenen und ausgeglichenen Titrationskurve und deren Abweichungen,
13. Bereitstellen der Ergebnisse der Einzeltitration für eine gesammelte Resultatausgabe in Tabellenform oder auf Lochkarten.

#### 3.4.5. Die Leistungen der einzelnen Programme

##### 1. Azidimetrie AZ1

- a) Das theoretische Modell der nichtlinearen Ausgleichung simultan nach den Variablen und den Konstanten, das den Ausgangspunkt dieser Untersuchungen für die Anwendung auf Titrationskurven bildet, ist in dem Programm AZ1 - 3 PAR 3 verwirklicht.
- b) Das Programm AZ1 - 3 PAR stellt gegenüber AZ1 - 3 PAR 3 die im Laufe der Untersuchung gefundene praktikabelste Lösung des Ausgleichs nach der Vorlagekonzentration der Probe sowie Steilheit und dem Nullpunktpotential der verwendeten kombinierten Glaselektrode dar. Der Alkalifehler wird durch eine vorgegebene Größe für die Austauschkonstante  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{Na}^+$  berücksichtigt. Abweichungen dieses Wertes vom realen Austauschkoeffizienten wirken sich nicht auf die Bestimmung der Vorlagekonzentration, sondern lediglich auf den Wert der Steilheit der Glaselektrode aus.

c) AZ1 - 4 PAR bestimmt zusätzlich die NICOLSKY-Konstante. Beide Programme wurden zunächst mit theoretischen Daten getestet. Dabei variierte zum einen die Vorlagekonzentration bis hinab zu  $10^{-5}$  Mol/l, was einer Anfangskonzentration von  $10^{-6}$  Mol/l entsprach, zum anderen kamen Daten mit unterschiedlich großen, zufälligen Meßwertfehlern zur Auswertung. Ergebnisbeispiele für alle drei Varianten stehen auf den folgenden Seiten.

Die letzte Spalte der Tabellen in den nachfolgenden Ergebnisprotokollen enthält an einigen Stellen ein Minuszeichen. Dieses zeigt an, daß der betreffende Meßpunkt mit dem Wichtungsfaktor  $W = 0$  belegt war.

44 0686A PARZEFALL

AZI-3PAR 3

RZ MARBURG

01.10.75

7

HCI' / NAOH 12.11.-I 1104

|    |   |        |          |
|----|---|--------|----------|
| VO | = | 4.00   | ML       |
| VA | = | 30.00  | ML       |
| CR | = | 1.0000 | -1 MOL/L |
| T  | = | 25.0   | GRAD C   |

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 21 WERTEN:  
NACH 12 ITERATIONEN

|            | PARAMETER |    | STD. ABW. |      |
|------------|-----------|----|-----------|------|
| CO         | 9.8801    | -2 | 5.4136    | -2 % |
| STEIFLHEIT | 5.7346    | 1  | 3.8704    | -3 % |
| PH-NULL    | 6.9649    | 0  | 5.4086    | -3 % |

AEQUIVALENZPUNKT: 3.952 ML  
SMIN = 2.660 -5

| VR    | Y(GEM) | Y(BER) | Y(GEM)-Y(BER) | $L_i$ |   |
|-------|--------|--------|---------------|-------|---|
| 0.000 | 2.127  | 2.118  | 0.009         | 1.861 | 3 |
| 0.400 | 2.172  | 2.168  | 0.004         | 2.728 | 3 |
| 0.800 | 2.222  | 2.224  | -0.002        | 3.379 | 3 |
| 1.200 | 2.281  | 2.286  | -0.005        | 4.325 | 3 |
| 1.600 | 2.354  | 2.357  | -0.003        | 5.770 | 3 |
| 2.000 | 2.429  | 2.441  | -0.012        | 8.190 | 3 |
| 2.400 | 2.526  | 2.543  | -0.017        | 1.265 | 1 |
| 2.800 | 2.654  | 2.673  | -0.019        | 2.243 | 1 |
| 3.200 | 2.832  | 2.857  | -0.025        | 5.144 | 1 |
| 3.600 | 3.144  | 3.182  | -0.038        | 2.295 | 2 |
| 4.000 | 9.194  | 10.038 | -0.844        | 1.208 | 4 |
| 4.400 | 10.990 | 10.971 | 0.019         | 1.313 | 2 |
| 4.800 | 11.261 | 11.233 | 0.028         | 3.495 | 1 |
| 5.200 | 11.418 | 11.389 | 0.029         | 1.541 | 1 |
| 5.600 | 11.520 | 11.499 | 0.021         | 8.458 | 3 |
| 6.000 | 11.600 | 11.584 | 0.016         | 5.246 | 3 |
| 6.400 | 11.666 | 11.653 | 0.013         | 3.521 | 3 |
| 6.800 | 11.709 | 11.710 | -0.001        | 2.497 | 3 |
| 7.200 | 11.755 | 11.759 | -0.004        | 1.845 | 3 |
| 7.600 | 11.796 | 11.801 | -0.005        | 1.406 | 3 |
| 8.000 | 11.833 | 11.839 | -0.006        | 1.098 | 3 |

51 0686A PARZEFALL AZI-4PAR RZ MARBURG 01.10.75 11

AZI 0.0001 ST=58 PHO=6.8 1984

VO = 4.00 ML  
VA = 30.00 ML  
CR = 1.0000 -4 MOL/L  
T = 25.0 GRAD C

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 21 WERTEN!  
NACH 19 ITERATIONEN

| PARAMETER | ABW.                  |
|-----------|-----------------------|
| CO        | 9.9984 -5 8.6309 -3 % |
| STEIFHEIT | 5.7998 1 6.1375 -7 %  |
| PH-NULL   | 6.8003 0 -2.4967 -3 % |
| K(430/NA) | 8.1168 -9 2.0383 -2 % |

AEGUIVALENZPUNKT: 3.999 ML  
SMIN = 1.096 -6

| VR    | Y(GEM) | Y(BER) | Y(GEM)-Y(BER) |
|-------|--------|--------|---------------|
| 0.000 | 5.115  | 5.114  | 0.001         |
| 0.400 | 5.165  | 5.165  | 0.000         |
| 0.800 | 5.221  | 5.221  | 0.000         |
| 1.200 | 5.283  | 5.283  | 0.000         |
| 1.600 | 5.354  | 5.354  | -0.000        |
| 2.000 | 5.437  | 5.437  | 0.000         |
| 2.400 | 5.537  | 5.537  | -0.000        |
| 2.800 | 5.665  | 5.665  | 0.000         |
| 3.200 | 5.842  | 5.842  | -0.000        |
| 3.600 | 6.140  | 6.141  | -0.001        |
| 4.000 | 7.194  | 7.198  | -0.004        |
| 4.400 | 8.238  | 8.238  | -0.000        |
| 4.800 | 8.526  | 8.526  | 0.000         |
| 5.200 | 8.693  | 8.693  | 0.000         |
| 5.600 | 8.810  | 8.810  | -0.000        |
| 6.000 | 8.900  | 8.900  | -0.000        |
| 6.400 | 8.973  | 8.973  | -0.000        |
| 6.800 | 9.034  | 9.034  | 0.000         |
| 7.200 | 9.086  | 9.086  | -0.000        |
| 7.600 | 9.132  | 9.132  | 0.000         |
| 8.000 | 9.172  | 9.172  | 0.000         |

| KENNZ. | VE-TH | VE-GEF | ABW%   | CO        | PHO   | STIELH. |
|--------|-------|--------|--------|-----------|-------|---------|
| 1902   | 4.000 | 3.996  | -0.100 | 9.9900 -2 | 6.795 | 57.984  |
| 1902   | 4.000 | 3.996  | -0.094 | 9.9906 -3 | 6.795 | 57.978  |
| 1904   | 4.000 | 4.000  | -0.005 | 9.9995 -5 | 6.800 | 57.989- |
| 1904   | 4.000 | 3.999  | -0.016 | 9.9984 -5 | 6.800 | 57.990  |

46 0686A PARZEFALL

AZI-3PAR

RZ HARBURG

01.10.75

9

AZI 0.01 FEHL =  $\pm 0.010$  PH 1902

VO = 4.00 ML  
 VA = 40.00 ML  
 CR = 1.0000 -2 MOL/L  
 T = 25.0 GRAD C

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 41 WERTEN:  
NACH 3 ITERATIONEN

|            | PARAMETER    |    | ABW.          |      |
|------------|--------------|----|---------------|------|
| CO         | 9.9954 $\mu$ | -3 | 9.9976 $\mu$  | -3 % |
| STREILHEIT | 5.7985 $\mu$ | 1  | 1.1569 $\mu$  | -3 % |
| PH-NULL    | 6.7975 $\mu$ | 0  | -9.3094 $\mu$ | -4 % |

AEQUIVALENZPUNKT: 3.998 ML  
 SMIN = 1.096 $\mu$  -3

| VR    | Y(GEM) | Y(BER) | Y(GEM)-Y(BER) |
|-------|--------|--------|---------------|
| 0.000 | 3.293  | 3.292  | 0.001         |
| 0.200 | 3.318  | 3.316  | 0.002         |
| 0.400 | 3.335  | 3.342  | -0.007        |
| 0.600 | 3.365  | 3.368  | -0.003        |
| 0.800 | 3.401  | 3.396  | 0.005         |
| 1.000 | 3.429  | 3.425  | 0.004         |
| 1.200 | 3.463  | 3.457  | 0.006         |
| 1.400 | 3.486  | 3.490  | -0.004        |
| 1.600 | 3.515  | 3.526  | -0.011        |
| 1.800 | 3.564  | 3.566  | -0.002        |
| 2.000 | 3.612  | 3.608  | 0.004         |
| 2.200 | 3.661  | 3.655  | 0.006         |
| 2.400 | 3.708  | 3.707  | 0.001         |
| 2.600 | 3.756  | 3.766  | -0.010        |
| 2.800 | 3.832  | 3.834  | -0.002        |
| 3.000 | 3.919  | 3.914  | 0.005         |
| 3.200 | 4.012  | 4.011  | 0.001         |
| 3.400 | 4.140  | 4.135  | 0.005         |
| 3.600 | 4.313  | 4.311  | 0.002         |
| 3.800 | 4.604  | 4.610  | -0.006        |
| 4.000 | 7.191  | 7.813  | -0.622        |
| 4.200 | 9.783  | 9.787  | -0.004        |
| 4.400 | 10.066 | 10.078 | -0.012        |
| 4.600 | 10.254 | 10.248 | 0.006         |
| 4.800 | 10.367 | 10.368 | -0.001        |
| 5.000 | 10.460 | 10.460 | -0.000        |
| 5.200 | 10.539 | 10.536 | 0.003         |
| 5.400 | 10.606 | 10.599 | 0.007         |
| 5.600 | 10.652 | 10.654 | -0.002        |
| 5.800 | 10.695 | 10.702 | -0.007        |
| 6.000 | 10.733 | 10.744 | -0.011        |
| 6.200 | 10.780 | 10.783 | -0.003        |
| 6.400 | 10.825 | 10.818 | 0.007         |
| 6.600 | 10.841 | 10.850 | -0.009        |
| 6.800 | 10.877 | 10.879 | -0.002        |
| 7.000 | 10.913 | 10.906 | 0.007         |
| 7.200 | 10.927 | 10.932 | -0.005        |
| 7.400 | 10.954 | 10.956 | -0.002        |
| 7.600 | 10.985 | 10.978 | 0.007         |
| 7.800 | 11.004 | 10.999 | 0.005         |
| 8.000 | 11.017 | 11.019 | -0.002        |

## 2. Azidimetrie AZ2

a) AZ2 - 5 PAR ist der Name des umfassendsten Programms. Es ermittelt gleichzeitig Vorlagekonzentration und Aziditätskonstante für die Probe, sowie Steilheit, Potentialnullpunkt und NICOLSKY-Konstante der Glaselektrode. Simulierte Titrationsdaten für Substanzen mit  $pK_a = 1$  bis  $pK_a = 11$ , sowie bei  $pK_a = 5$  herab zu Anfangskonzentrationen von  $10^{-4}$  Mol/l waren ohne Schwierigkeiten in weniger als zehn Iterationen auszuwerten.

Praktische Titrationsdaten aus den Arbeiten von BINDER [66], KRÖMMELBEIN [2] und MOHR [67] und eigene Messungen beinhalteten insgesamt Substanzen von ca.  $pK_a = 1.2$  bis  $pK_a = 10$ . Ihre Auswertung gelang mit Ausnahme weniger Fälle (bei Nr. 8021 3-Nitrophenol und 8022 2.4-Dinitrobenzoesäure: keine Konvergenz und bei 8008 und 8009 Hydrochinon: falsche Ergebnisse auf Grund schwankender Meßdaten). Gerade in solchen extremen Fällen wie der Auswertung von Hydrochinon ( $pK_a \approx 10.1$ ) oder auch der relativ starken 2.4-Dinitrobenzoesäure ( $pK_a \approx 1.6$ ) zeigte es sich, daß die Daten von möglichst großer Genauigkeit sein müssen. Dies fordert experimentelle Präzision, genügende Wartezeiten zur Potentialeinstellung oder gar Einsatz eines Gleichgewichttitrators [58]. Bei zu großen Meßfehlern ergeben sich sonst sofort starke Abweichungen in den  $pK_a$ -Werten und gleichzeitig damit in der Vorlagekonzentration. Substanzen mit  $3 < pK_a < 9$  sind nicht so kritisch in der Abhängigkeit der einzelnen Parameter.

Bei den Titrationsen von KRÖMMELBEIN, die fünf verschiedene Substanzen ( $pK_a$  3.4 bis 9.2) umfaßten, konnten für die Elektrodenparameter folgende Beobachtungen gemacht werden (Tabelle 21).

Alle Titrationsen waren mit derselben Elektrode ausgeführt worden. Die Eichdaten sind in [2] mitgeteilt zu

$$\sigma = 58.51 \text{ mV/pH} \quad \text{und} \quad pH_0 = 6.64.$$

Die Rechnung nach AZ2 - 5 PAR ergab im Mittel

$$\sigma = 58.32 \text{ mV/pH} \quad \text{und} \quad pH_0 = 6.66.$$

Für die NICOLSKY-Konstante wird ein Mittelwert von  $9.7 \cdot 10^{-12}$  gefunden.

| KENNZ. | VE-TM | VE-GEF | AHW%   | CO                   | RZ MARBURG | 14.10.75             | 28  | PHO                      | STEILH |
|--------|-------|--------|--------|----------------------|------------|----------------------|-----|--------------------------|--------|
| 2155   | 4.822 | 4.837  | 0.313  | 1.0105 <sub>10</sub> | -1         | 3.7580 <sub>10</sub> | -4  | 8.7129 <sub>10</sub> -12 | 58.367 |
| 2156   | 4.822 | 4.848  | 0.366  | 1.0110 <sub>10</sub> | -1         | 3.6135 <sub>10</sub> | -4  | 9.7850 <sub>10</sub> -12 | 58.522 |
| 2351   | 4.802 | 4.804  | 0.042  | 9.9147 <sub>10</sub> | -2         | 1.8651 <sub>10</sub> | -5  | 1.3850 <sub>10</sub> -11 | 57.771 |
| 2352   | 4.800 | 4.839  | 3.195  | 9.9458 <sub>10</sub> | -2         | 1.7682 <sub>10</sub> | -5  | 1.3786 <sub>10</sub> -11 | 58.126 |
| 2401   | 4.817 | 4.817  | 0.001  | 9.9517 <sub>10</sub> | -2         | 7.6695 <sub>10</sub> | -7  | 9.8199 <sub>10</sub> -12 | 58.760 |
| 2402   | 4.809 | 4.867  | -0.037 | 9.9414 <sub>10</sub> | -2         | 7.7305 <sub>10</sub> | -7  | 9.4922 <sub>10</sub> -12 | 58.818 |
| 2451   | 4.836 | 4.834  | -0.039 | 9.9169 <sub>10</sub> | -2         | 6.6921 <sub>10</sub> | -8  | 7.3898 <sub>10</sub> -12 | 58.527 |
| 2452   | 4.835 | 4.837  | 0.051  | 1.0104 <sub>10</sub> | -1         | 6.5381 <sub>10</sub> | -8  | 9.1937 <sub>10</sub> -12 | 58.519 |
| 2551   | 4.888 | 4.917  | 0.664  | 1.0160 <sub>10</sub> | -1         | 5.7364 <sub>10</sub> | -10 | 8.5531 <sub>10</sub> -12 | 57.314 |
| 2552   | 4.910 | 4.945  | 0.707  | 1.0226 <sub>10</sub> | -1         | 5.4667 <sub>10</sub> | -10 | 1.2391 <sub>10</sub> -11 | 58.509 |

ABSCHNITTZEIT 3 MIN 57 SEK (0 MIN 33 SEK)

|      |             |                          |
|------|-------------|--------------------------|
| 2155 | PAZ II 51 A | Mandelsäure              |
| 2156 | PAZ II 51 B | "                        |
| 2251 | PAZ II 52 A | Essigsäure               |
| 2252 | PAZ II 52 B | "                        |
| 2401 | PAZ II 53 A | Hydroxylaminhydrochlorid |
| 2402 | PAZ II 53 B | "                        |
| 2451 | PAZ II 54 A | 4-Nitrophenol            |
| 2452 | PAZ II 54 B | "                        |
| 2551 | PAZ II 56 A | Ammoniumchlorid          |
| 2552 | PAZ II 56 B | "                        |

Tabelle 21: Auswertung von Daten aus [2].

b) Ohne die Ausgleichung nach der NICOLSKY-Konstante erhält man einen Vier-Parameterausgleich, dem immer dann Bedeutung zukommt, wenn die Konstante genau genug bekannt ist, wie z.B. im vorher aufgeführten Fall. Da diese Konstante sich zeitlich nicht verändert, genügt es, sie als Mittelwert aus einer Meßreihe für eine bestimmte Glaselektrode einmal zu bestimmen.

c) Zur Bestimmung von Aziditätskonstanten dürfte der Zwei-Parameterausgleich über die Vorlagekonzentration und Aziditätskonstante interessant sein, weil die Rechnungen auch bei sehr kleinen Vorlagekonzentrationen und damit äußerst flachen Titrationskurven noch durchführbar sind. Zu diesem Zweck steht das Programm AZ2 - 2 PAR zur Verfügung. Es benötigt als Eingangsdaten die Kenngrößen der kombinierten Glaselektrode, die aus einer Elektrodeneichung nach NBS-Vorschrift oder durch Titration und Ausgleichsrechnung von ausgewählten Standardsubstanzen ermittelt werden können. Zum Vergleich wurden die in [ 66 ] für pK-Bestimmungen vermessenen Daten ausgewertet ( Tabelle 22 ). Einzelergebnisse stehen auf den anschließenden Seiten.

|      |                        | pKt   | pKm[ 66 ] | pKm    |
|------|------------------------|-------|-----------|--------|
| 8019 | 3-Nitrophenol          | 8.399 | 8.429     | 8.435  |
| 8020 | "                      |       | 8.396     | 8.410  |
| 8021 | "                      |       | 8.370     | 8.392  |
| 8022 | 2,4-Dinitrobenzoesäure | 1.425 | 1.684     | 1.737  |
| 8023 | "                      |       | 1.632     | 1.672  |
| 8024 | "                      |       | 1.723     | 1.748  |
| 8026 | 4-Chlorphenol          | 9.378 | 9.451     | 9.446  |
| 8027 | "                      |       | 9.439     | 9.437  |
| 8004 | Ammoniumchlorid        | 9.245 | 9.201     | 9.228  |
| 8005 | "                      |       | 9.115     | 9.191  |
| 8006 | "                      |       | 9.246     | 9.264  |
| 8007 | "                      |       | 9.182     | 9.207  |
| 8008 | Hydrochinon            | ---   | 10.078    | 10.302 |
| 8009 | "                      |       | 10.074    | 10.315 |

Tabelle 22: Auswertung von Daten aus [ 66 ].

78 0686A PARZEFALL

AZ2-2PAH

RZ MARBURG

14.10.75

36

| KFNZ. | VE-TM | VE-GEF | ABW%   | CO                   | KA                          |
|-------|-------|--------|--------|----------------------|-----------------------------|
| 8019  | 5.211 | 5.163  | -0.930 | 2.5190 <sub>10</sub> | -2 3.6780 <sub>10</sub> -9  |
| 8020  | 5.211 | 5.194  | -0.320 | 2.5244 <sub>10</sub> | -2 3.8697 <sub>10</sub> -9  |
| 8021  | 5.211 | 5.206  | -0.090 | 2.0100 <sub>10</sub> | 0 1.0000 <sub>10</sub> 0 -  |
| 8021  | 5.211 | 5.207  | -0.081 | 2.5105 <sub>10</sub> | -2 4.0527 <sub>10</sub> -9  |
| 8022  | 5.248 | 5.249  | 0.021  | 2.0100 <sub>10</sub> | 0 1.0000 <sub>10</sub> 0 -  |
| 8022  | 5.248 | 5.271  | 0.445  | 2.0100 <sub>10</sub> | 0 1.0000 <sub>10</sub> 0 -  |
| 8022  | 5.248 | 5.268  | 0.390  | 2.5405 <sub>10</sub> | -2 1.8322 <sub>10</sub> -2  |
| 8023  | 5.248 | 5.193  | -1.046 | 2.5239 <sub>10</sub> | -2 2.1297 <sub>10</sub> -2  |
| 8024  | 5.248 | 5.194  | -1.020 | 2.5245 <sub>10</sub> | -2 1.7884 <sub>10</sub> -2  |
| 8026  | 4.912 | 4.884  | -0.565 | 2.4324 <sub>10</sub> | -2 3.5774 <sub>10</sub> -10 |
| 8027  | 4.912 | 4.889  | -0.458 | 2.4350 <sub>10</sub> | -2 3.6551 <sub>10</sub> -10 |
| 8004  | 5.357 | 5.332  | -0.473 | 2.5212 <sub>10</sub> | -2 5.9221 <sub>10</sub> -10 |
| 8005  | 5.357 | 5.355  | -0.078 | 2.5280 <sub>10</sub> | -2 6.4351 <sub>10</sub> -10 |
| 8006  | 5.357 | 5.370  | 0.237  | 2.6197 <sub>10</sub> | -2 5.4454 <sub>10</sub> -10 |
| 8007  | 5.357 | 5.347  | -0.187 | 2.5086 <sub>10</sub> | -2 6.2246 <sub>10</sub> -10 |
| 8008  | 6.749 | 6.716  | -0.485 | 3.3447 <sub>10</sub> | -2 4.9907 <sub>10</sub> -11 |
| 8009  | 6.749 | 6.851  | 1.511  | 3.4118 <sub>10</sub> | -2 4.8393 <sub>10</sub> -11 |

Rechnerausdruck für Tabelle 22

52 0686A PARZEFALL

AZ2-5PAR

RZ MARBURG

01.10.75

8

AZ2 PKA =5 0.1 FEHL= +-0.110 PH 2905

VS = 4.00 ML  
 VA = 40.00 ML  
 CR = 1.0000<sub>10</sub> -1 MOL/L  
 T = 25.0 GRAD C

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 41 WERTEN:  
NACH 5 ITERATIONEN

| PARAMETER | STU. ABW.                                         |
|-----------|---------------------------------------------------|
| CO        | 1.0000 <sub>10</sub> -1 1.1262 <sub>10</sub> -1 % |
| KA        | 9.8647 <sub>10</sub> -6 2.1535 <sub>10</sub> 0 %  |
| STEIFHEIT | 5.8056 <sub>10</sub> 1 1.5216 <sub>10</sub> -1 %  |
| PH=NULL   | 6.8033 <sub>10</sub> 0 8.1274 <sub>10</sub> -2 %  |
| K(430/NA) | 2.8055 <sub>10</sub> -13 5.0411 <sub>10</sub> 2 % |

PKA = 5.006  
 AEQUIVALENZPUNKT = 4.004 ML  
 SMIN = 3.143<sub>10</sub> -5

52 0686A PARZEFALL

AZ2-5PAR

RZ MARBURG 01.10.75

9

| VR    | Y(GEM) | Y(BER) | Y(GEM)-Y(BER) |
|-------|--------|--------|---------------|
| 0.000 | 3.764  | 3.767  | -0.003        |
| 0.200 | 4.098  | 4.088  | 0.010         |
| 0.400 | 4.319  | 4.324  | -0.005        |
| 0.600 | 4.492  | 4.497  | -0.005        |
| 0.800 | 4.633  | 4.635  | -0.002        |
| 1.000 | 4.743  | 4.752  | -0.009        |
| 1.200 | 4.863  | 4.855  | 0.008         |
| 1.400 | 4.942  | 4.949  | -0.007        |
| 1.600 | 5.038  | 5.038  | 0.000         |
| 1.800 | 5.128  | 5.123  | 0.005         |
| 2.000 | 5.212  | 5.206  | 0.006         |
| 2.200 | 5.293  | 5.290  | 0.003         |
| 2.400 | 5.369  | 5.376  | -0.007        |
| 2.600 | 5.462  | 5.466  | -0.004        |
| 2.800 | 5.562  | 5.561  | 0.001         |
| 3.000 | 5.670  | 5.667  | 0.003         |
| 3.200 | 5.783  | 5.788  | -0.005        |
| 3.400 | 5.929  | 5.935  | -0.006        |
| 3.600 | 6.138  | 6.130  | 0.008         |
| 3.800 | 6.444  | 6.444  | 0.000         |
| 4.000 | 8.609  | 8.122  | 0.487         |
| 4.200 | 10.739 | 10.727 | 0.012         |
| 4.400 | 11.017 | 11.024 | -0.007        |
| 4.600 | 11.200 | 11.195 | 0.005         |
| 4.800 | 11.307 | 11.316 | -0.009        |
| 5.000 | 11.415 | 11.408 | 0.007         |
| 5.200 | 11.488 | 11.484 | 0.004         |
| 5.400 | 11.550 | 11.547 | 0.003         |
| 5.600 | 11.610 | 11.602 | 0.008         |
| 5.800 | 11.648 | 11.649 | -0.001        |
| 6.000 | 11.699 | 11.692 | 0.007         |
| 6.200 | 11.721 | 11.730 | -0.009        |
| 6.400 | 11.761 | 11.765 | -0.004        |
| 6.600 | 11.790 | 11.796 | -0.006        |
| 6.800 | 11.821 | 11.826 | -0.005        |
| 7.000 | 11.852 | 11.853 | -0.001        |
| 7.200 | 11.880 | 11.878 | 0.002         |
| 7.400 | 11.902 | 11.901 | 0.001         |
| 7.600 | 11.927 | 11.923 | 0.004         |
| 7.800 | 11.941 | 11.944 | -0.003        |
| 8.000 | 11.968 | 11.964 | 0.004         |

139 0686A PARZEFALL

A22-2PAR

RZ MARBURG

09.10.75

16

P 0023 KOMB. PK-WERT 2,4-DINITROBENZOEESAEURE 8923

VO = 20.00 ML  
 VA = 20.00 ML  
 CR = 9.7200% -2 MOL/L  
 T = 25.0 GRAD C

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 46 WERTEN:  
NACH 16 ITERATIONEN

|                  | PARAMETER   | STD. ABW.    |
|------------------|-------------|--------------|
| CO               | 2,5230% -2  | 3,6859% -2 % |
| KA               | 2,1297% -2  | 3,8644% 0 %  |
| PKA              | = 1,672     |              |
| AEGUIVALENZPUNKT | 5,193 ML    |              |
| S MIN            | = 7,540% -4 |              |

| 139   | 0686A PARZEFALL | AZ2-2PAR | RZ MARBURG    | 09.10.75 | 17 |
|-------|-----------------|----------|---------------|----------|----|
| VR    | Y(GEM)          | Y(BER)   | Y(GEM)-Y(BER) |          |    |
| 0.000 | 1.970           | 1.954    | 0.016         | -        |    |
| 0.200 | 1.987           | 1.977    | 0.010         | -        |    |
| 0.400 | 2.006           | 2.001    | 0.005         |          |    |
| 0.600 | 2.029           | 2.025    | 0.004         |          |    |
| 0.800 | 2.051           | 2.050    | 0.001         |          |    |
| 1.000 | 2.076           | 2.076    | 0.000         |          |    |
| 1.200 | 2.101           | 2.103    | -0.002        |          |    |
| 1.400 | 2.129           | 2.131    | -0.002        |          |    |
| 1.600 | 2.157           | 2.160    | -0.003        |          |    |
| 1.800 | 2.186           | 2.190    | -0.004        |          |    |
| 2.000 | 2.216           | 2.222    | -0.006        |          |    |
| 2.200 | 2.249           | 2.256    | -0.007        |          |    |
| 2.400 | 2.285           | 2.291    | -0.006        |          |    |
| 2.600 | 2.320           | 2.329    | -0.009        |          |    |
| 2.800 | 2.360           | 2.369    | -0.009        |          |    |
| 3.000 | 2.404           | 2.412    | -0.008        |          |    |
| 3.200 | 2.452           | 2.459    | -0.007        |          |    |
| 3.400 | 2.505           | 2.510    | -0.005        |          |    |
| 3.600 | 2.562           | 2.566    | -0.004        |          |    |
| 3.800 | 2.627           | 2.630    | -0.003        |          |    |
| 4.000 | 2.702           | 2.702    | -0.000        |          |    |
| 4.200 | 2.790           | 2.787    | 0.003         |          |    |
| 4.400 | 2.899           | 2.889    | 0.010         |          |    |
| 4.600 | 3.044           | 3.020    | 0.024         |          |    |
| 4.800 | 3.249           | 3.204    | 0.045         | -        |    |
| 5.000 | 3.665           | 3.517    | 0.148         | -        |    |
| 5.200 | 9.613           | 9.451    | 0.162         | -        |    |
| 5.400 | 10.789          | 10.918   | -0.129        |          |    |
| 5.600 | 11.130          | 11.203   | -0.073        |          |    |
| 5.800 | 11.316          | 11.368   | -0.052        |          |    |
| 6.000 | 11.439          | 11.483   | -0.044        |          |    |
| 6.200 | 11.534          | 11.570   | -0.036        |          |    |
| 6.400 | 11.610          | 11.640   | -0.030        |          |    |
| 6.600 | 11.670          | 11.699   | -0.029        |          |    |
| 6.800 | 11.721          | 11.748   | -0.027        |          |    |
| 7.000 | 11.767          | 11.790   | -0.023        |          |    |
| 7.200 | 11.809          | 11.827   | -0.018        |          |    |
| 7.400 | 11.845          | 11.860   | -0.015        |          |    |
| 7.600 | 11.876          | 11.889   | -0.013        |          |    |
| 7.800 | 11.904          | 11.916   | -0.012        |          |    |
| 8.000 | 11.931          | 11.939   | -0.008        |          |    |
| 8.200 | 11.955          | 11.961   | -0.006        |          |    |
| 8.400 | 11.977          | 11.981   | -0.004        |          |    |
| 8.600 | 11.996          | 11.999   | -0.003        |          |    |
| 8.800 | 12.011          | 12.015   | -0.004        |          |    |
| 9.000 | 12.030          | 12.031   | -0.001        |          |    |

139 0686A PARZEFALL

AZ2-2PAR

RZ MARBURG

09.10.75

20

P 026 KOMB, PK-WERT P-CHLORPHENOL 8026

|    |   |        |    |        |
|----|---|--------|----|--------|
| VO | = | 20.00  |    | ML     |
| VA | = | 20.00  |    | ML     |
| CR | = | 9.9600 | -2 | MOL/L  |
| T  | = | 25.0   |    | GRAD C |

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 46 WERTEN:  
NACH 7 ITERATIONEN

|    | PARAMETER  | STD. ABW.   |
|----|------------|-------------|
| CO | 2.4324 -2  | 8.8526 -2 % |
| KA | 3.5774 -10 | 4.3455 -1 % |

|                   |   |          |
|-------------------|---|----------|
| PKA               | = | 9.446    |
| A-EQUIVALENZPUNKT | = | 4.884 ML |
| SMIN              | = | 5.146 -5 |

139 0686A PARZEFALL A22=2PAR RZ MARBURG 09.15.75 21

| VR    | Y(GEM) | Y(BER) | Y(GEM)-Y(BER) |
|-------|--------|--------|---------------|
| 0.000 | 5.675  | 5.626  | 0.049         |
| 0.200 | 8.180  | 8.153  | 0.027         |
| 0.400 | 8.477  | 8.467  | 0.010         |
| 0.600 | 8.662  | 8.658  | 0.004         |
| 0.800 | 8.795  | 8.800  | -0.005        |
| 1.000 | 8.912  | 8.916  | -0.004        |
| 1.200 | 9.011  | 9.015  | -0.004        |
| 1.400 | 9.100  | 9.104  | -0.004        |
| 1.600 | 9.180  | 9.185  | -0.005        |
| 1.800 | 9.255  | 9.261  | -0.006        |
| 2.000 | 9.326  | 9.334  | -0.008        |
| 2.200 | 9.400  | 9.405  | -0.005        |
| 2.400 | 9.470  | 9.474  | -0.004        |
| 2.600 | 9.539  | 9.543  | -0.004        |
| 2.800 | 9.611  | 9.613  | -0.002        |
| 3.000 | 9.682  | 9.685  | -0.003        |
| 3.200 | 9.760  | 9.759  | 0.001         |
| 3.400 | 9.836  | 9.838  | -0.002        |
| 3.600 | 9.919  | 9.922  | -0.003        |
| 3.800 | 10.013 | 10.014 | -0.001        |
| 4.000 | 10.118 | 10.118 | -0.000        |
| 4.200 | 10.244 | 10.239 | 0.005         |
| 4.400 | 10.385 | 10.383 | 0.002         |
| 4.600 | 10.571 | 10.563 | 0.008         |
| 4.800 | 10.788 | 10.784 | 0.004         |
| 5.000 | 11.039 | 11.018 | 0.021         |
| 5.200 | 11.230 | 11.215 | 0.015         |
| 5.400 | 11.367 | 11.364 | 0.003         |
| 5.600 | 11.475 | 11.477 | -0.002        |
| 5.800 | 11.562 | 11.565 | -0.003        |
| 6.000 | 11.634 | 11.637 | -0.003        |
| 6.200 | 11.692 | 11.697 | -0.005        |
| 6.400 | 11.741 | 11.747 | -0.006        |
| 6.600 | 11.782 | 11.791 | -0.009        |
| 6.800 | 11.821 | 11.829 | -0.008        |
| 7.000 | 11.856 | 11.863 | -0.007        |
| 7.200 | 11.888 | 11.893 | -0.005        |
| 7.400 | 11.914 | 11.920 | -0.006        |
| 7.600 | 11.938 | 11.944 | -0.006        |
| 7.800 | 11.961 | 11.966 | -0.005        |
| 8.000 | 11.984 | 11.986 | -0.002        |
| 8.200 | 12.000 | 12.005 | -0.005        |
| 8.400 | 12.017 | 12.022 | -0.005        |
| 8.600 | 12.035 | 12.037 | -0.002        |
| 8.800 | 12.050 | 12.052 | -0.002        |
| 9.000 | 12.065 | 12.065 | 0.000         |

### 3. Fällungsanalyse

Die drei Programme zur Auswertung monovalenter ( AX - 3 PAR ) und heterovalenter Titrationen ( AX2 - 3 PAR, X2A - 3 PAR ) berücksichtigen die Vorlagekonzentration und das Löslichkeitsprodukt für die Analyse und gleichen zusätzlich nach dem Standardpotential der Meßkette aus.

Auch hier liegt die besondere Leistung des Verfahrens in der Möglichkeit, sehr flache Titrationskurven mit großen Löslichkeitsprodukten für die Substanzen oder kleinen Vorlagekonzentrationen auszuwerten ( z.B. Auswertungsbeispiel KBR POT 21 Nr. 3631 ).

Mischt man zur Herabsetzung des Löslichkeitsproduktes ein inertes Lösungsmittel zur Vorlage, so kann die Auswertung nach denselben Programmen erfolgen, weil an den chemischen Gleichgewichten kein Eingriff erfolgt. Je nach Lösungsmittel-Wasser-Gemisch ist jedoch hier eine Grenze durch Dissoziationskonstanten für solvatisierte Ionenpaare gegeben, die bei abnehmender Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon < 40$ ) berücksichtigt werden müßten. Zur Auswertung kamen in dieser Hinsicht Titrationen von Chlorid, Bromid und Jodid mit Silbernitrat in 25% Dioxan-Wasser. Die Ergebnisse stehen auf den nachfolgenden Seiten.

45 0686A PARZEFALL AX -3PAR RZ MARBURG 01.10.75

5 ML KBR POT 21 3631

VO = 4.91 ML  
VA = 30.00 ML  
CR = 1.0036 -4 MOL/L  
T = 25.0 GRAD C

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 45 WERTEN!  
NACH 3 ITERATIONEN

|                  | PARAMETER  | ABW.       | % |
|------------------|------------|------------|---|
| CO               | 1.0280 -4  | 2.5377 -3  | % |
| EO               | 4.3220 2   | 4.6034 -4  | % |
| KL               | 8.5539 -13 | -7.3102 -4 | % |
| PKI              | = 12.068   |            |   |
| AEQUIVALENZPUNKT | = 5.033    | ML         |   |
| SMIN             | = 2.268    | 0          |   |

| 45    | 0686A PARZEFALL | AX -3PAR | RZ MARBURG    | 01.10.75 | 9 |
|-------|-----------------|----------|---------------|----------|---|
| VR    | Y(GEM)          | Y(BER)   | Y(GEM)-Y(BER) |          |   |
| 0.200 | 1.400           | 1.982    | -0.582        |          |   |
| 0.400 | 2.800           | 3.228    | -0.428        |          |   |
| 0.600 | 4.300           | 4.519    | -0.219        |          |   |
| 0.800 | 5.600           | 5.861    | -0.261        |          |   |
| 1.000 | 7.100           | 7.257    | -0.157        |          |   |
| 1.200 | 8.600           | 8.713    | -0.113        |          |   |
| 1.400 | 10.200          | 10.235   | -0.035        |          |   |
| 1.600 | 11.800          | 11.830   | -0.030        |          |   |
| 1.800 | 13.500          | 13.508   | -0.008        |          |   |
| 2.000 | 15.200          | 15.278   | -0.078        |          |   |
| 2.200 | 17.200          | 17.152   | 0.048         |          |   |
| 2.400 | 19.200          | 19.144   | 0.056         |          |   |
| 2.600 | 21.300          | 21.272   | 0.028         |          |   |
| 2.800 | 23.700          | 23.556   | 0.144         |          |   |
| 3.000 | 26.100          | 26.023   | 0.077         |          |   |
| 3.200 | 28.900          | 28.706   | 0.194         |          |   |
| 3.400 | 31.900          | 31.647   | 0.253         |          |   |
| 3.600 | 35.100          | 34.898   | 0.202         |          |   |
| 3.800 | 38.700          | 38.530   | 0.170         |          |   |
| 4.000 | 43.000          | 42.633   | 0.367         |          |   |
| 4.200 | 47.600          | 47.324   | 0.276         |          |   |
| 4.400 | 53.000          | 52.740   | 0.260         |          |   |
| 4.600 | 59.300          | 59.013   | 0.287         |          |   |
| 4.800 | 66.300          | 66.171   | 0.129         | -        |   |
| 5.000 | 74.000          | 73.962   | 0.038         | -        |   |
| 5.200 | 81.500          | 81.783   | -0.283        | -        |   |
| 5.400 | 88.500          | 88.994   | -0.494        |          |   |
| 5.600 | 95.000          | 95.284   | -0.284        |          |   |
| 5.800 | 100.000         | 100.659  | -0.659        |          |   |
| 6.000 | 105.100         | 105.254  | -0.154        |          |   |
| 6.200 | 109.100         | 109.219  | -0.119        |          |   |
| 6.400 | 112.600         | 112.679  | -0.079        |          |   |
| 6.600 | 115.700         | 115.734  | -0.034        |          |   |
| 6.800 | 118.500         | 118.460  | 0.040         |          |   |
| 7.000 | 121.000         | 120.914  | 0.086         |          |   |
| 7.200 | 123.200         | 123.142  | 0.058         |          |   |
| 7.400 | 125.300         | 125.178  | 0.122         |          |   |
| 7.600 | 127.200         | 127.051  | 0.149         |          |   |
| 7.800 | 129.000         | 128.782  | 0.218         |          |   |
| 8.000 | 130.600         | 130.391  | 0.209         |          |   |
| 8.200 | 132.000         | 131.891  | 0.109         |          |   |
| 8.400 | 133.400         | 133.297  | 0.103         |          |   |
| 8.600 | 134.800         | 134.617  | 0.183         |          |   |
| 8.800 | 136.000         | 135.861  | 0.139         |          |   |
| 9.000 | 137.000         | 137.036  | -0.036        |          |   |

47 0686A PARZEFALL

AX2-3PAR

RZ HARBURG

01.10.75

10

CR04-AG-PW/40

5291

VO = 5.00 ML  
 VA = 25.00 ML  
 CR = 1.0000 -1 MOL/L  
 T = 25.0 GRAD C

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 40 WERTEN:  
NACH 5 ITERATIONEN

|    | PARAMETER  | ABW.        |
|----|------------|-------------|
| CO | 9.9049 -2  | 3.7394 -4 % |
| EO | 4.1691 2   | 8.6462 -4 % |
| KL | 4.6659 -12 | 8.6693 -3 % |

PKI = 11.331  
 AEQUIVALENZPUNKT: 4.952 ML  
 SMIN = 2.077 1

| VR     | Y(GEM)  | Y(BER)  | Y(GEM)-Y(BER) |
|--------|---------|---------|---------------|
| 0.250  | 148.125 | 145.958 | 2.167         |
| 0.500  | 148.525 | 146.739 | 1.786         |
| 0.750  | 148.975 | 147.559 | 1.416         |
| 1.000  | 149.575 | 148.424 | 1.151         |
| 1.250  | 150.200 | 149.338 | 0.862         |
| 1.500  | 150.725 | 150.308 | 0.417         |
| 1.750  | 151.525 | 151.345 | 0.180         |
| 2.000  | 152.375 | 152.457 | -0.082        |
| 2.250  | 153.300 | 153.660 | -0.360        |
| 2.500  | 154.475 | 154.969 | -0.494        |
| 2.750  | 155.850 | 156.409 | -0.559        |
| 3.000  | 157.275 | 158.009 | -0.734        |
| 3.250  | 158.850 | 159.815 | -0.965        |
| 3.500  | 160.875 | 161.889 | -1.014        |
| 3.750  | 163.100 | 164.329 | -1.229        |
| 4.000  | 166.025 | 167.299 | -1.274        |
| 4.250  | 169.825 | 171.103 | -1.278        |
| 4.500  | 175.225 | 176.395 | -1.170        |
| 4.750  | 184.550 | 183.046 | -0.496        |
| 5.000  | 206.875 | 204.877 | 1.998         |
| 5.250  | 233.475 | 232.857 | 0.618         |
| 5.500  | 248.050 | 247.775 | 0.275         |
| 5.750  | 257.150 | 257.063 | 0.087         |
| 6.000  | 263.825 | 263.743 | 0.082         |
| 6.250  | 268.900 | 268.933 | -0.033        |
| 6.500  | 273.150 | 273.159 | -0.009        |
| 6.750  | 276.575 | 276.712 | -0.137        |
| 7.000  | 279.600 | 279.768 | -0.168        |
| 7.250  | 282.275 | 282.444 | -0.169        |
| 7.500  | 284.700 | 284.818 | -0.118        |
| 7.750  | 286.750 | 286.948 | -0.198        |
| 8.000  | 288.750 | 288.876 | -0.126        |
| 8.250  | 290.600 | 290.634 | -0.034        |
| 8.500  | 292.275 | 292.248 | 0.027         |
| 8.750  | 293.750 | 293.738 | 0.012         |
| 9.000  | 295.000 | 295.119 | -0.119        |
| 9.250  | 296.425 | 296.406 | 0.019         |
| 9.500  | 297.700 | 297.608 | 0.092         |
| 9.750  | 298.775 | 298.736 | 0.039         |
| 10.000 | 299.800 | 299.797 | 0.003         |

48 0686A PARZEFALL X2A-3PAR RZ MARBURG 01.10.75 11

AG-CR04-PW/40 4291

VO = 5.00 ML  
VA = 25.00 ML  
CR = 1.0000 -1 MOL/L  
T = 25.0 GRAD C

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 40 WERTEN:  
NACH 6 ITERATIONEN

|    | PARAMETER  | STD. ABW.   |
|----|------------|-------------|
| CO | 1.0171 -1  | 7.8621 -5 % |
| EO | 4.1535 2   | 1.2661 -3 % |
| KL | 3.2107 -12 | 4.8281 -6 % |

PKI = 11.493  
AEQUIVALENZPUNKT: 5.086 ML  
SMIN = 5.105 -2

| VR     | Y(GEM)  | Y(BER)  | Y(GEM)-Y(BER) |
|--------|---------|---------|---------------|
| 0.250  | 306.250 | 306.610 | -0.360        |
| 0.500  | 304.650 | 305.022 | -0.372        |
| 0.750  | 303.075 | 303.360 | -0.285        |
| 1.000  | 301.450 | 301.614 | -0.164        |
| 1.250  | 299.600 | 299.774 | -0.174        |
| 1.500  | 297.675 | 297.827 | -0.152        |
| 1.750  | 295.700 | 295.757 | -0.057        |
| 2.000  | 293.650 | 293.543 | 0.107         |
| 2.250  | 291.175 | 291.163 | 0.012         |
| 2.500  | 288.725 | 288.583 | 0.142         |
| 2.750  | 285.850 | 285.765 | 0.085         |
| 3.000  | 282.775 | 282.652 | 0.123         |
| 3.250  | 279.300 | 279.169 | 0.131         |
| 3.500  | 275.475 | 275.207 | 0.268         |
| 3.750  | 270.725 | 270.601 | 0.124         |
| 4.000  | 265.300 | 265.083 | 0.217         |
| 4.250  | 258.475 | 258.171 | 0.304         |
| 4.500  | 249.050 | 248.874 | 0.176         |
| 4.750  | 234.300 | 234.577 | -0.277        |
| 5.000  | 204.450 | 206.478 | -2.028        |
| 5.250  | 180.300 | 181.256 | -0.956        |
| 5.500  | 171.225 | 171.669 | -0.444        |
| 5.750  | 165.725 | 166.223 | -0.498        |
| 6.000  | 162.150 | 162.469 | -0.319        |
| 6.250  | 159.600 | 159.626 | -0.026        |
| 6.500  | 157.125 | 157.350 | -0.225        |
| 6.750  | 155.325 | 155.459 | -0.134        |
| 7.000  | 153.825 | 153.848 | -0.023        |
| 7.250  | 152.475 | 152.449 | 0.026         |
| 7.500  | 151.125 | 151.215 | -0.090        |
| 7.750  | 150.050 | 150.113 | -0.063        |
| 8.000  | 149.175 | 149.121 | 0.054         |
| 8.250  | 148.275 | 148.218 | 0.057         |
| 8.500  | 147.600 | 147.393 | 0.207         |
| 8.750  | 146.900 | 146.634 | 0.266         |
| 9.000  | 146.075 | 145.931 | 0.144         |
| 9.250  | 145.500 | 145.278 | 0.222         |
| 9.500  | 144.850 | 144.669 | 0.181         |
| 9.750  | 144.425 | 144.099 | 0.326         |
| 10.000 | 143.975 | 143.564 | 0.411         |

42 0686A PARZEFALL

AX -3PAR

RZ MARBURG

33.10.75

8

KCI IN 25% DIOXAN A 3541

VD = 20.00 ML  
 VA = 20.00 ML  
 CR = 1.0000% -1 MOL/L  
 T = 25.0 GRAD

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 45 WERTEN:  
NACH 4 ITERATIONEN

|    | PARAMETER            |     | ABW.                  |    |   |
|----|----------------------|-----|-----------------------|----|---|
| CO | 2.0389 <sub>10</sub> | -2  | -1.3607 <sub>10</sub> | -4 | % |
| EO | 3.5907 <sub>10</sub> | 2   | 3.4227 <sub>10</sub>  | -3 | % |
| KL | 7.6745 <sub>10</sub> | -11 | 1.5234 <sub>10</sub>  | -4 | % |

PKI = 10.115  
 AEQUIVALENZPUNKT: 4.078 ML  
 SMIN = 3.300<sub>10</sub> 1

KCI IN 25% DIOXAN B 3542

VD = 20.00 ML  
 VA = 20.00 ML  
 CR = 1.0000% -1 MOL/L  
 T = 25.0 GRAD

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 45 WERTEN:  
NACH 4 ITERATIONEN

|    | PARAMETER            |     | ABW.                  |    |   |
|----|----------------------|-----|-----------------------|----|---|
| CO | 2.9312 <sub>10</sub> | -2  | -1.4673 <sub>10</sub> | -3 | % |
| EO | 3.5843 <sub>10</sub> | 2   | -2.4517 <sub>10</sub> | -4 | % |
| KL | 7.5413 <sub>10</sub> | -11 | 1.3375 <sub>10</sub>  | -4 | % |

PKI = 10.123  
 AEQUIVALENZPUNKT: 4.062 ML  
 SMIN = 1.515<sub>10</sub> 1

KBR IN 25% DIOXAN A 3641

VD = 20.00 ML  
 VA = 20.00 ML  
 CR = 1.0000% -1 MOL/L  
 T = 25.0 GRAD

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 45 WERTEN:  
NACH 4 ITERATIONEN

|    | PARAMETER            |     | ABW.                  |    |   |
|----|----------------------|-----|-----------------------|----|---|
| CO | 2.0136 <sub>10</sub> | -2  | 1.5042 <sub>10</sub>  | -3 | % |
| EO | 3.5707 <sub>10</sub> | 2   | 5.1014 <sub>10</sub>  | -3 | % |
| KL | 3.8106 <sub>10</sub> | -13 | -5.3335 <sub>10</sub> | -3 | % |

PKI = 12.419  
 AEQUIVALENZPUNKT: 4.026 ML  
 SMIN = 2.149<sub>10</sub> 1

KBR IN 25% DIOXAN B 3642

VD = 20.00 ML  
 VA = 20.00 ML  
 CR = 1.0000<sub>10</sub> -1 MOL/L  
 T = 25.0 GRAD C

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 45 WERTEN:  
NACH 4 ITERATIONEN

|    | PARAMETER                | ABW.                       |
|----|--------------------------|----------------------------|
| CO | 2.0341 <sub>10</sub> -2  | 3.5439 <sub>10</sub> -4 %  |
| EO | 3.5633 <sub>10</sub> 2   | 3.5090 <sub>10</sub> -3 %  |
| KL | 3.9531 <sub>10</sub> -13 | -4.6799 <sub>10</sub> -2 % |

PKI = 12.403  
 AEQUIVALENZPUNKT: 4.068 ML  
 SMIN = 2.444<sub>10</sub> 1

KJ IN 25% DIOXAN A 3741

VD = 20.00 ML  
 VA = 20.00 ML  
 CR = 1.0000<sub>10</sub> -1 MOL/L  
 T = 25.0 GRAD C

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 45 WERTEN:  
NACH 4 ITERATIONEN

|    | PARAMETER                | ABW.                       |
|----|--------------------------|----------------------------|
| CO | 1.9059 <sub>10</sub> -2  | 4.2419 <sub>10</sub> -3 %  |
| EO | 3.5106 <sub>10</sub> 2   | -5.2801 <sub>10</sub> -3 % |
| KL | 1.8100 <sub>10</sub> -16 | 5.4862 <sub>10</sub> -5 %  |

PKI = 15.742  
 AEQUIVALENZPUNKT: 3.932 ML  
 SMIN = 3.767<sub>10</sub> 1

KJ IN 25% DIOXAN B 3742

VD = 20.00 ML  
 VA = 20.00 ML  
 CR = 1.0000<sub>10</sub> -1 MOL/L  
 T = 25.0 GRAD C

ERGEBNIS DER AUSGLEICHUNG MIT 45 WERTEN:  
NACH 4 ITERATIONEN

|    | PARAMETER                | ABW.                      |
|----|--------------------------|---------------------------|
| CO | 1.9081 <sub>10</sub> -2  | 9.2580 <sub>10</sub> -3 % |
| EO | 3.5126 <sub>10</sub> 2   | 1.5989 <sub>10</sub> -3 % |
| KL | 1.9342 <sub>10</sub> -16 | 7.1458 <sub>10</sub> -5 % |

PKI = 15.713  
 AEQUIVALENZPUNKT: 3.936 ML  
 SMIN = 4.373<sub>10</sub> 1

#### 4. Anwendung von Auswertungen für Titrationskurven bei automatischen Systemen

In einem Vortrag auf der AICHEM 1973, der in überarbeiteter Fassung von EBEL [51] veröffentlicht wurde, wird die Auswertung bei automatisierten Titrationen behandelt. Darin sind einige kommerziell erhältliche off-line, on-line, sowie voll-automatisch arbeitende Systeme in Blockdiagrammen dargestellt. Anschließend wird ein Überblick über die möglichen Auswerteverfahren gegeben. Die Realisation von Auswertungen solcher automatisierter Titrationen lag im Rahmen dieser Arbeit.

##### 4.1. Das Rechnersystem

Sämtliche im on-line-Betrieb ausgeführten Titrationen wurden mit dem in BASIC programmierbaren Kleinrechner HEWLETT-PACKARD HP 9830 ausgewertet. Der Rechner bietet auf Grund seiner programmiert arbeitenden Bandkassette die Möglichkeit, sämtliche Titrationsdaten zu speichern und damit zu dokumentieren oder einer weiteren Auswertung zugänglich zu machen. Als Peripherie stehen eine FACIT-Schreibmaschine HP 9861 oder ein Thermodrucker HP 9866, ein schneller x-y-Zeichner (Plotter HP 9862) sowie eine gute Interface-Technik zur Verfügung.

##### 4.2. Die Titrationssysteme

###### 4.2.1. Der METROHM Titroprint E 475 mit Näherungsverfahren

Ist ein digital arbeitender Titrator mit wählbarer Wartezeit für die Gleichgewichtseinstellung des chemischen Systems sowie möglichem Volumenvorlauf bis zum Digitalarbeitsbereich und Volumen - Stop. Die Daten fallen als relative Größen in pH- oder mV-Einheiten an. (Der erste Meßwert wird willkürlich auf Null gesetzt.) Es können Potentiale oder Potentialschritte abgerufen werden. Damit bietet sich das Gerät vor allem für die Auswertung von Titrationen nach den Verfahren von HAHN [3], WOLF [7] oder FORTUIN [6], KELLER, RICHTER [8] an [60]. Nach der Dissertation von KALB [9] ist das Verfahren von HAHN-FORTUIN in der numerischen Version von KELLER-RICHTER auch für unsymmetrische Titrationskurven einsetzbar, wenn der Heterovalenzfaktor bekannt ist und entsprechende Umformungen eingeschaltet werden. Bezüglich der Arbeitsweise eines entsprechenden Programms darf auf [9] verwiesen werden.

Geeignete Abfragen über die Lage der Potentialschritte erlauben sogar die Auswertung von Simultantitrationen, wenn die auszuwertenden Potentialsprünge nicht näher als vier Volumendosierungen beieinander liegen. Wegen der relativen Meßgrößen eignet sich das Gerät weniger zur on-line-Auswertung nach dem GRAN-Verfahren, weil dieses annähernd absolute Potentialwerte voraussetzt. Hier muß vor der eigentlichen Auswertung eine schon früher beschriebene  $\text{pH}_\text{O}^\ominus$  oder  $\text{E}^\ominus_*$ -Korrektur vorgenommen werden. Die Datenübergabe an den Rechner erfolgt titratorseitig mit einem METROHM Interface E 492 und auf der Rechnerseite mit einem ASCII-Interface HP 11202 A. Kombinationen mit anderen Rechnern findet man in [8]. Es werden Probennummer, aktueller Bürettenausstoß und Potentialwert übergeben. Rechnungen zwischen den einzelnen Datenübergaben dürfen nicht länger als die am Titroprint eingestellte Wartezeit sein, weil sonst Daten im E 492 verworfen werden.

a) Den Einsatz dieses Systems für Einzeltitrationen an zwei umschaltbaren Titrierständen E 507 zeigt das Blockdiagramm in Abb.20. Die Anordnung ermöglicht schnelle Routinebestimmungen, indem man während der Titration auf dem ersten Stand die nächste Vorlage vorbereitet, um dann nach Umschalten einer Weiche am E 475 umgekehrt zu verfahren. Weitere Beispiele finden sich in dem Buch EBEL/PARZEFALL "Experimentelle Einführung in die Potentiometrie" [61].

b) Zu einem vollautomatischen System, das bis zu 44 Proben selbständig nacheinander abarbeitet, gelangt man, wenn die vorher beschriebene Anordnung mit einem Probenwechsler METROHM E 503 und zugehörigem Steuergerät E 543 kombiniert wird ( Abb.21 ).

Der Titrationsautomat ist in dieser Form von der Deutschen METROHM im April 1974 auf der ANALYTIKA in München und im Oktober 1974 auf der INTERKAMA in Düsseldorf vorgestellt worden. Es wurde die Bestimmung zweier schwacher Säuren (  $\text{pK}_\text{a} = 3.41$  und  $7.15$  ) einzeln und simultan mit einem in dieser Arbeit erstellten Programm vorgeführt. Den Arbeitsablauf zeigen die Flußdiagramme in den Abbildungen 22 - 24.

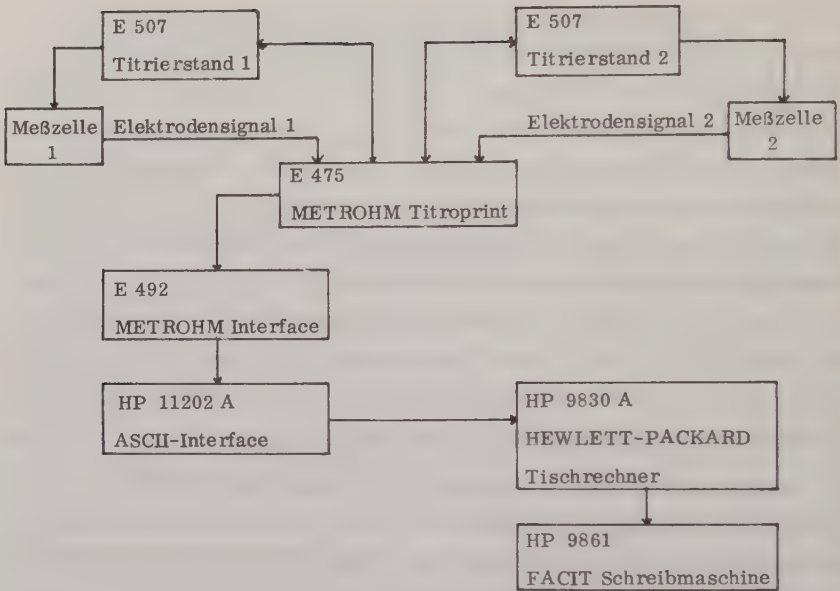


Abb. 20

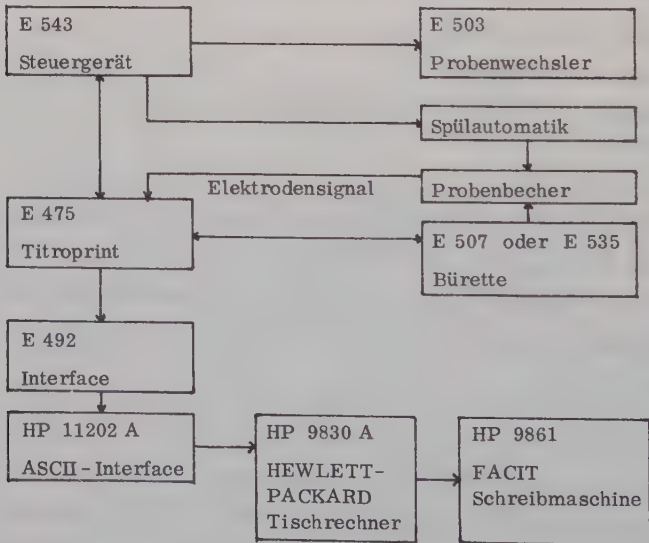


Abb. 21

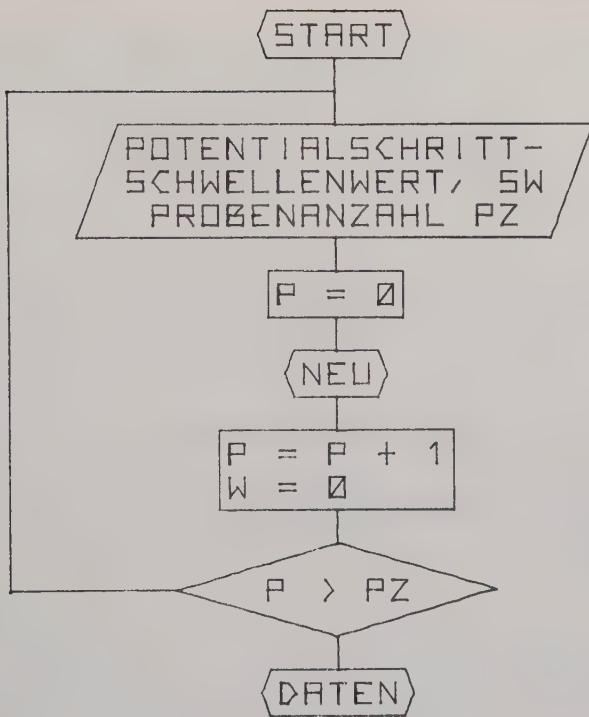


Abb. 22

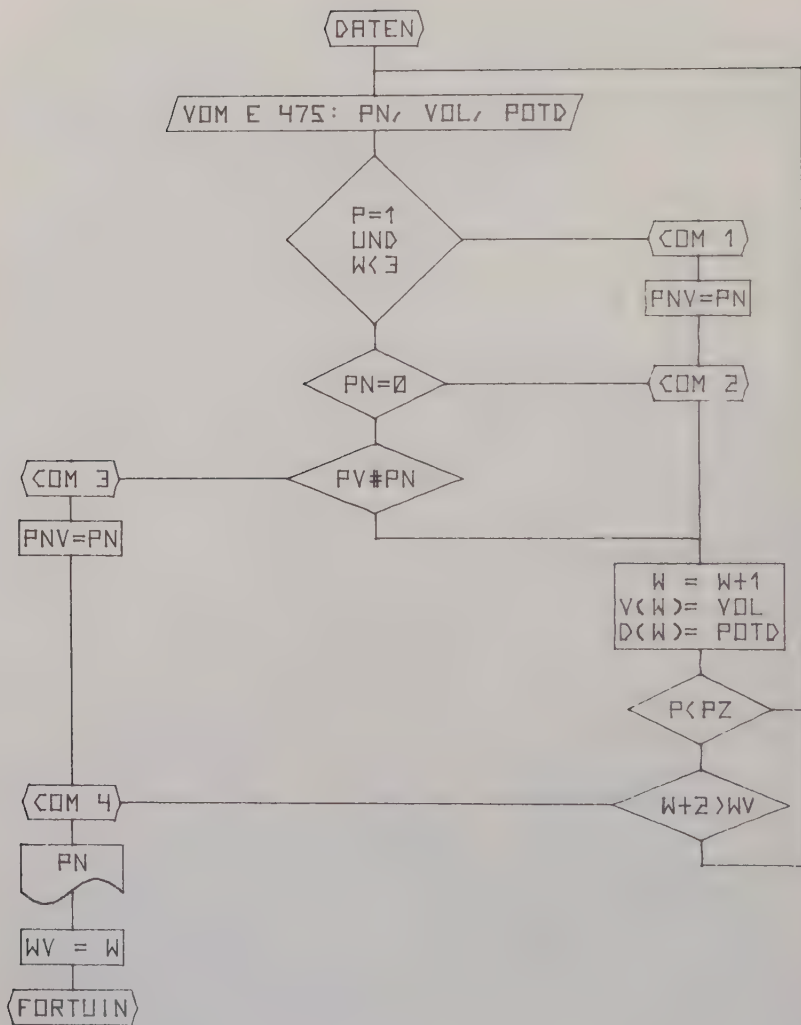


Abb. 23

Erläuterungen zu den Kommentarmarken in den Abbildungen

22 "START" , 23 "DATEN" und 24 "FORTUIN".

COM 1:

Diese Marke wird nur am Anfang einer Titrationsserie angesprungen um die Probennummer zu speichern.

COM 2:

Der Sprung hierher erfolgt bei Datenübergabefehlern. Er verhindert den vorzeitigen fälschlichen Abbruch der Titration.

COM 3:

Dies ist der Ausgang für das Ende der Titration. Zum Zeitpunkt des Sprunges befindet sich bereits die nächste Probe unter dem Titrationskopf. Die erste Date ist übergeben, wobei die Änderung der Probennummer erkannt wird. Die anschließende Auswertung benötigt pro Potentialsprung maximal 3 Sekunden.

COM 4:

Diese Stelle wird nur bei der letzten Probe angesprungen. Der Sprung erfolgt bereits, bevor die volle Zahl von Meßwerten vom Titrator übergeben wurde. Dieses Kriterium ist deshalb notwendig, weil eine Änderung der Probennummer nicht mehr möglich ist.

COM 5:

Nachdem der Endpunkt nach FORTUIN-KELLER-RICHTER ermittelt ist, springt das Programm zur Marke "NEU" ( siehe "START" ).

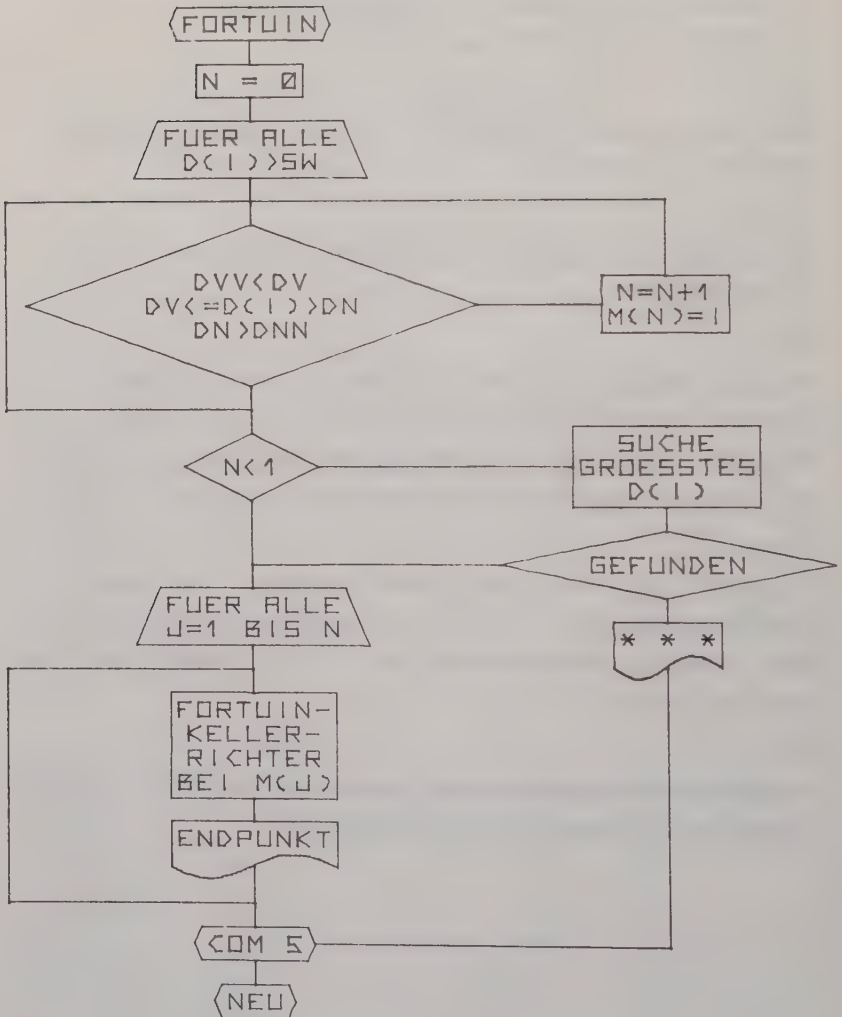


Abb. 24

#### 4.2.2. Das METTLER DK/DV-System mit GRAN-Verfahren

unterscheidet sich grundsätzlich durch eine andere Konzeption von der oben beschriebenen Anlage. Das Herzstück des Systems stellt ein Gleichgewichtstitrator DK 15 dar. Dieser Baustein kontrolliert die Änderung des Elektrodenpotentials mit der Zeit und gibt die Meßdaten erst dann frei, wenn ein vorwählbares Limit erreicht und für eine zusätzliche einstellbare Wartezeit eingehalten worden ist.

Damit ist das System für die Anwendung bei Gleichgewichtstitrationen mit anschließender Auswertung nach GRAN oder über nichtlineare Regression [58] prädestiniert. Leider bietet der Meßverstärker DK 10 zusammen mit dem E-pX-Wandler DK 12 und der Digitalisierung DK 13 nicht die heute erreichbare Meßgenauigkeit (Tabelle 15). Die Übergabedaten sind je nach Anwendung wahlweise mV- oder pH-Werte.

a) Hier soll zuerst das System im Einsatz bei automatischen Einzeltitrationen, deren Auswertung nach GRAN erfolgt, skizziert werden. Mit einem Beispiel der Titration sehr schwacher Säuren wurde der Automat von der Firma METTLER auf der INTERKAMA 1974 in Düsseldorf gezeigt. Die Software stammte aus dieser Arbeit. Weitere Einsatzmöglichkeiten für automatisiertes Arbeiten mit dem DK/DV-System findet man wiederum in [61].

Abbildung 25 erläutert das Zusammenwirken der Elemente der Anlage. Das Flußdiagramm in Abbildung 26 "GRAN-ON-LINE" schlüsselt das zugehörige Programm auf, welches die Auswertung von starken oder schwachen Säuren erlaubt. Es ist ein Beispiel aus [61] und demonstriert für jede Volumenzugabe die sofortige GRAN-Umformung der Meßwerte.

Vorgegeben sein müssen:

Titrationstyp, Anfangsvolumen, Reagenskonzentration und bei schwachen Säuren die Aziditätskonstante.

b) Die DK/DV Titrationseinheit läßt sich mit Hilfe einiger weiterer Bausteine zusammen mit dem oben erwähnten Probenwechsler und dem zugehörigen Steuergerät (DK 16, E 543) zu einem vollautomatischen Titrationssystem erweitern (Abb. 27). Ein Datenübernahmeprogramm ist im Flußdiagramm der Abbildung 28 "DK 15-PROBENWECHSLER ON-LINE" aufgezeichnet.

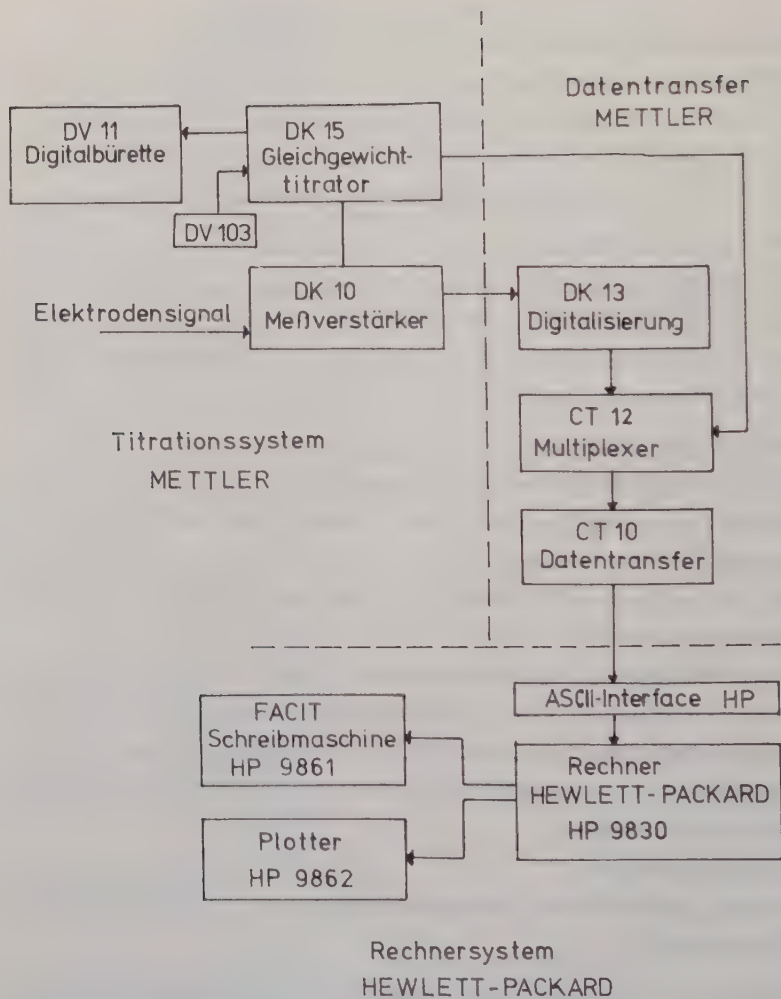


Abb. 25

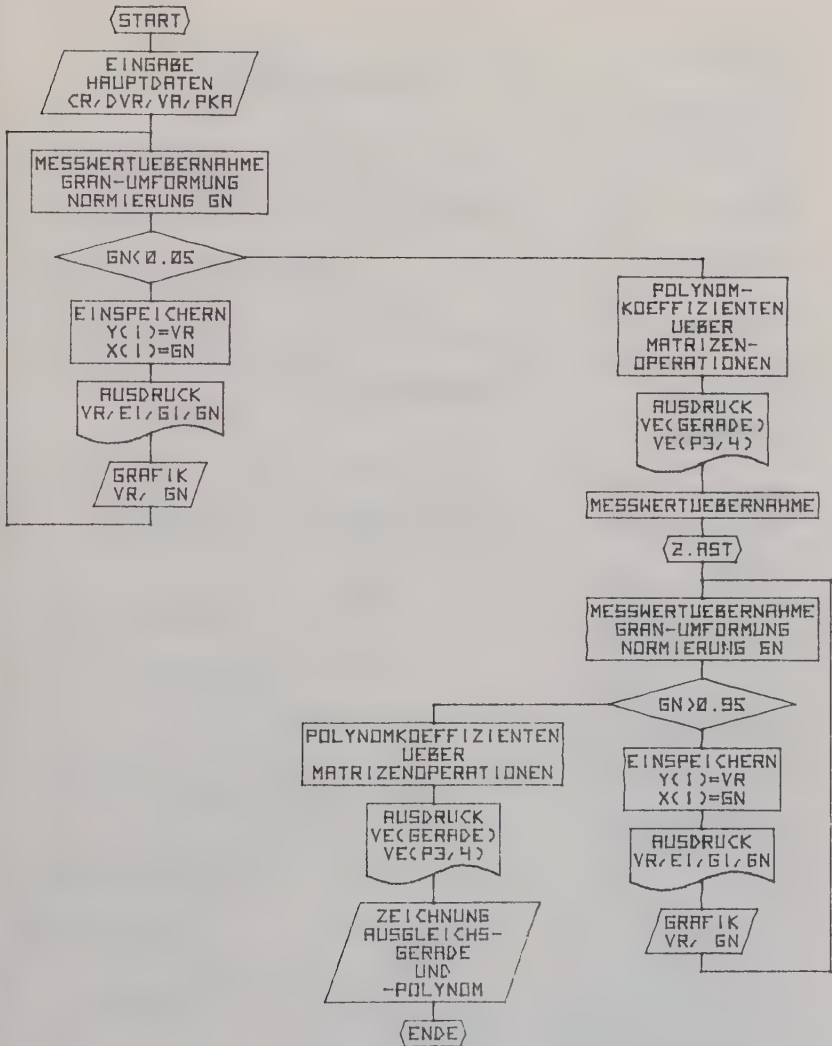


Abb. 26: On-line Auswertung nach GRAN-POL

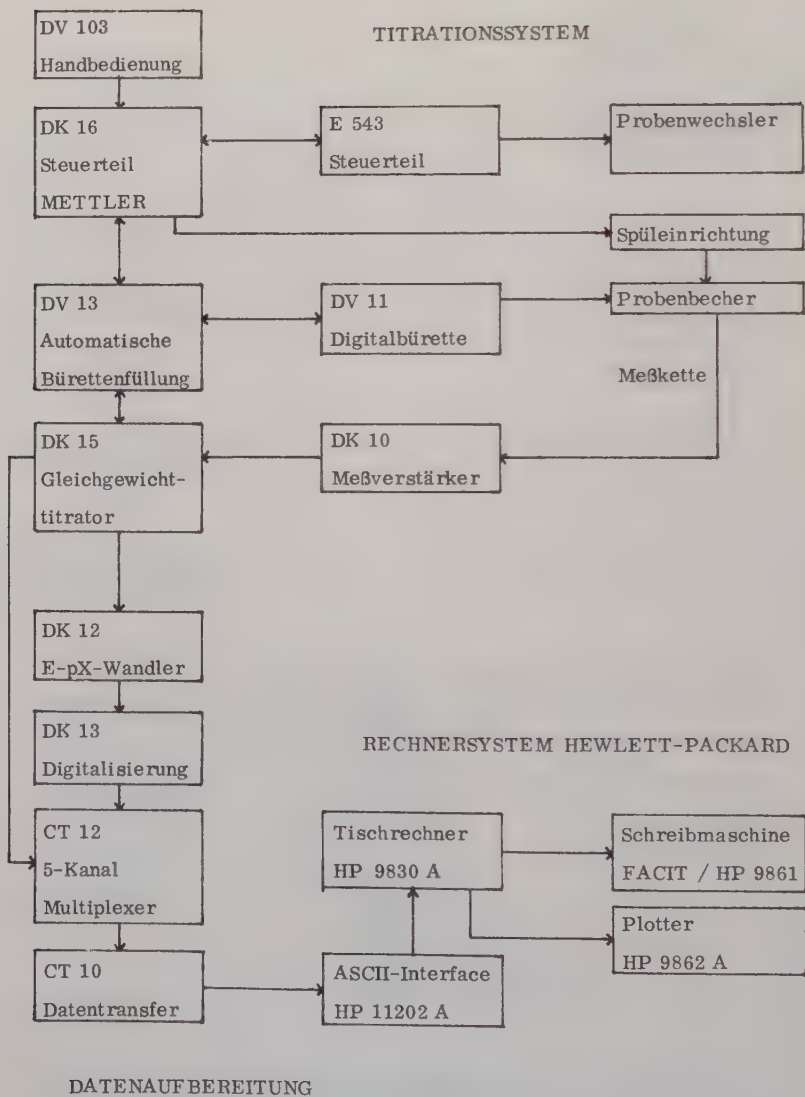


Abb. 27

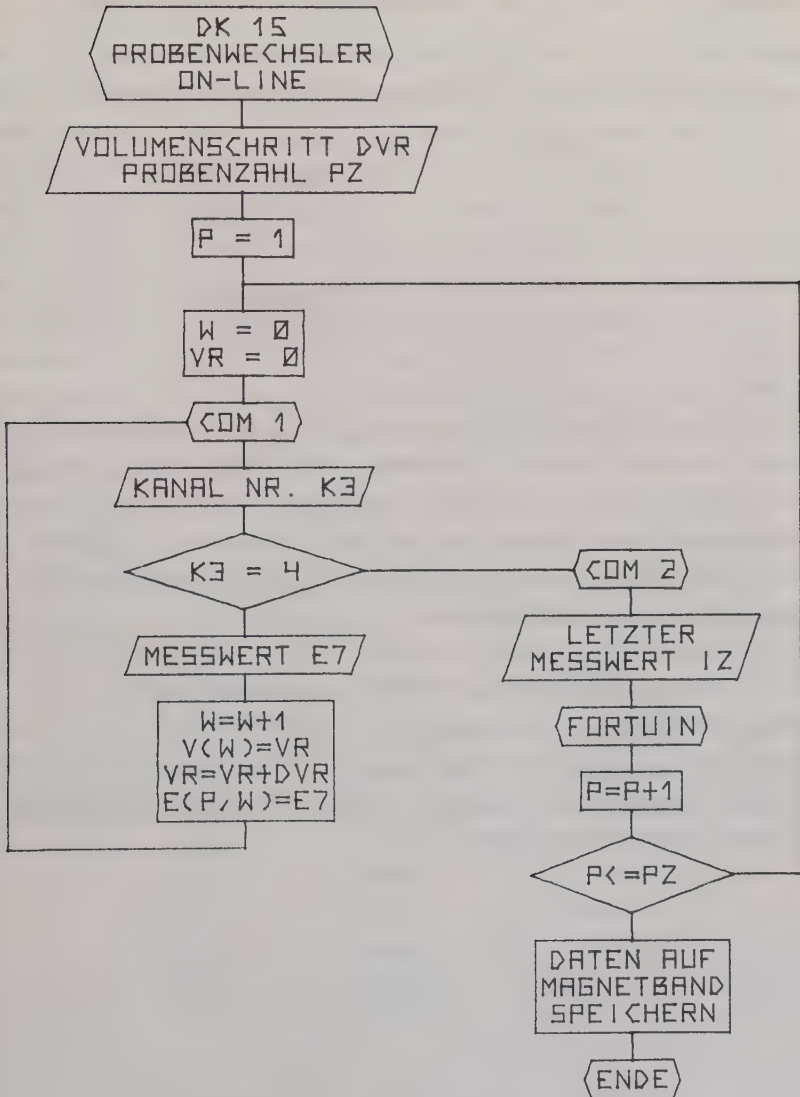


Abb. 28

Kommentare zum Flußdiagramm in Abbildung 28.

COM 1:

Die Anlage mit einem CT 12 5-Kanal-Multiplexer hat folgende Belegung:

| Kanal | Datenquelle            |
|-------|------------------------|
| 1     | Probenidentifikation   |
| 2     | DK 15, DK 13 Meßdaten  |
| 3     | ---                    |
| 4     | DK 11 Endpunkttitrator |
| 5     | Probenidentifikation   |

COM 2:

Bei STOP des Gleichgewichtstitrators wird auf Kanal 4 die bis dahin an die Digitalbürette abgegebene Impulszahl IZ übertragen. Der Abbruch der einzelnen Titration gemäß der am DK 15 eingestellten Endimpulszahl für die Bürette wird dem übernehmenden Rechner entweder als Codeziffer ( CT 15 ) oder in Verbindung mit einer veränderten Kanalnummer für die Date ( CT 12 ) signalisiert. Dadurch gestaltet sich die Programmierung einfach.

Die Probenzahl muß ebenso wie das Volumen vom Rechner hochgezählt werden. Der Rechenzeit für Auswertungen während der Datenübernahme sind bei dieser Anlage technisch keine Grenzen gesetzt, da der Gleichgewichtstitrator erst dann weiterarbeitet, wenn die Date übergeben worden ist. Man wird jedoch immer auf die Erfordernisse des chemischen Systems achten, um unnötige Fehlerquellen durch zu lange Wartezeiten zu vermeiden.

#### 4.3. Statistische digitale Titrationen

Das zuletzt beschriebene Titrationssystem ermöglicht trotz seiner eingeschränkten Meßgenauigkeit die Aufnahme von Titrationsdaten für genauere wissenschaftliche Untersuchungen. Indem man den Probenwechsler mit vierzig identischen Titrationsen beschickt und diese abarbeiten läßt, gewinnt man für jeden Titrationspunkt genügend Daten, um statistisch auswerten zu können. Die folgenden Tabellen 23-25 für die Titrationsen von Mandelsäure mit Natronlauge (AZ2), sowie Chromat mit Silber ( $AX_2$ ) und umgekehrt ( $X_2A$ ) geben die so berechneten Mittelwerte ("mittlere Titrationskurve"), die mittleren Fehler der Mittelwerte ( $f$ ) und die Standardabweichungen ( $s$ ) zu den einzelnen Volumenschritten an. Die Standardabweichungen lassen erkennen, daß nur geringe Streuungen um die Mittelwerte vorliegen. Damit sind auch die mittleren Fehler der Mittelwerte numerisch kleiner als es die Genauigkeit des Meßinstrumentes erwarten ließ.

Die auf diesem Weg erhaltenen mittleren Titrationskurven wurden vornehmlich zur Erprobung der Auswerteverfahren herangezogen. Die Tabelle 26 stellt Ergebnisse aus verschiedenen Auswerteverfahren und von allen Titrationstypen vergleichend zusammen. Die verwendeten Kennziffern sind folgenden Titrationsen zuzuordnen:

| Kennziffer | Vorlage          | Titrans                   |
|------------|------------------|---------------------------|
| 1110       | Salzsäure        | Natronlauge               |
| 2151       | Mandelsäure      | Natronlauge (PW/40)       |
| 2551       | Ammonium-chlorid | Natronlauge (PAZ II 56 A) |
| 3101       | Silber           | Chlorid                   |
| 3501       | Chlorid          | Silber                    |
| 4291       | Silber           | Chromat (PW/40)           |
| 5291       | Chromat          | Silber (PW/40)            |

| VR  | $\langle \text{pH} \rangle$ | $\pm$ | $f_{\langle \text{pH} \rangle}$ | s     |
|-----|-----------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| 0.0 | 2.954                       |       | 0.002                           | 0.013 |
| 0.2 | 3.017                       |       | 0.002                           | 0.015 |
| 0.4 | 3.086                       |       | 0.002                           | 0.014 |
| 0.6 | 3.156                       |       | 0.003                           | 0.017 |
| 0.8 | 3.228                       |       | 0.003                           | 0.018 |
| 1.0 | 3.299                       |       | 0.003                           | 0.018 |
| 1.2 | 3.371                       |       | 0.003                           | 0.018 |
| 1.4 | 3.443                       |       | 0.003                           | 0.019 |
| 1.6 | 3.516                       |       | 0.003                           | 0.020 |
| 1.8 | 3.589                       |       | 0.003                           | 0.020 |
| 2.0 | 3.663                       |       | 0.003                           | 0.019 |
| 2.2 | 3.739                       |       | 0.003                           | 0.019 |
| 2.4 | 3.820                       |       | 0.003                           | 0.019 |
| 2.6 | 3.907                       |       | 0.003                           | 0.019 |
| 2.8 | 4.001                       |       | 0.003                           | 0.018 |
| 3.0 | 4.105                       |       | 0.003                           | 0.018 |
| 3.2 | 4.228                       |       | 0.003                           | 0.017 |
| 3.4 | 4.380                       |       | 0.003                           | 0.016 |
| 3.6 | 4.588                       |       | 0.002                           | 0.015 |
| 3.8 | 4.946                       |       | 0.002                           | 0.015 |
| 4.0 | 9.697                       |       | 0.018                           | 0.115 |
| 4.2 | 10.793                      |       | 0.004                           | 0.023 |
| 4.4 | 11.068                      |       | 0.003                           | 0.022 |
| 4.6 | 11.227                      |       | 0.003                           | 0.018 |
| 4.8 | 11.340                      |       | 0.003                           | 0.018 |
| 5.0 | 11.426                      |       | 0.003                           | 0.017 |
| 5.2 | 11.494                      |       | 0.003                           | 0.016 |
| 5.4 | 11.552                      |       | 0.002                           | 0.014 |
| 5.6 | 11.603                      |       | 0.002                           | 0.014 |
| 5.8 | 11.646                      |       | 0.002                           | 0.015 |
| 6.0 | 11.685                      |       | 0.002                           | 0.014 |
| 6.2 | 11.719                      |       | 0.002                           | 0.013 |
| 6.4 | 11.751                      |       | 0.002                           | 0.013 |
| 6.6 | 11.779                      |       | 0.002                           | 0.012 |
| 6.8 | 11.806                      |       | 0.002                           | 0.013 |
| 7.0 | 11.831                      |       | 0.002                           | 0.012 |
| 7.2 | 11.852                      |       | 0.002                           | 0.012 |
| 7.4 | 11.873                      |       | 0.002                           | 0.011 |
| 7.6 | 11.894                      |       | 0.002                           | 0.012 |
| 7.8 | 11.912                      |       | 0.002                           | 0.011 |
| 8.0 | 11.929                      |       | 0.002                           | 0.012 |

Tabelle 23: Probenwechsler titrationen von Mandelsäure mit Natronlauge.  
 Übrige Daten wie in Tabelle 1.

| VR    | $\langle \Delta E \rangle$ | $\pm$ | $f \langle \Delta E \rangle$ | s     |
|-------|----------------------------|-------|------------------------------|-------|
| 0.00  | 147.225                    |       | 0.309                        | 1.954 |
| 0.25  | 148.125                    |       | 0.183                        | 1.159 |
| 0.50  | 148.525                    |       | 0.175                        | 1.109 |
| 0.75  | 148.975                    |       | 0.184                        | 1.165 |
| 1.00  | 149.575                    |       | 0.171                        | 1.083 |
| 1.25  | 150.200                    |       | 0.169                        | 1.067 |
| 1.50  | 150.725                    |       | 0.186                        | 1.176 |
| 1.75  | 151.525                    |       | 0.179                        | 1.132 |
| 2.00  | 152.375                    |       | 0.178                        | 1.125 |
| 2.25  | 153.300                    |       | 0.165                        | 1.043 |
| 2.50  | 154.475                    |       | 0.168                        | 1.062 |
| 2.75  | 155.850                    |       | 0.181                        | 1.145 |
| 3.00  | 157.275                    |       | 0.152                        | 0.960 |
| 3.25  | 158.850                    |       | 0.162                        | 1.027 |
| 3.50  | 160.875                    |       | 0.165                        | 1.042 |
| 3.75  | 163.100                    |       | 0.171                        | 1.081 |
| 4.00  | 166.025                    |       | 0.145                        | 0.920 |
| 4.25  | 169.825                    |       | 0.138                        | 0.874 |
| 4.50  | 175.225                    |       | 0.150                        | 0.947 |
| 4.75  | 184.550                    |       | 0.202                        | 1.280 |
| 5.00  | 206.875                    |       | 0.261                        | 1.652 |
| 5.25  | 233.475                    |       | 0.243                        | 1.536 |
| 5.50  | 248.050                    |       | 0.258                        | 1.632 |
| 5.75  | 257.150                    |       | 0.236                        | 1.494 |
| 6.00  | 263.825                    |       | 0.237                        | 1.500 |
| 6.25  | 268.900                    |       | 0.226                        | 1.429 |
| 6.50  | 273.150                    |       | 0.201                        | 1.272 |
| 6.75  | 276.575                    |       | 0.192                        | 1.217 |
| 7.00  | 279.600                    |       | 0.192                        | 1.215 |
| 7.25  | 282.275                    |       | 0.193                        | 1.219 |
| 7.50  | 284.700                    |       | 0.169                        | 1.067 |
| 7.75  | 286.750                    |       | 0.192                        | 1.214 |
| 8.00  | 288.750                    |       | 0.178                        | 1.127 |
| 8.25  | 290.600                    |       | 0.167                        | 1.057 |
| 8.50  | 292.275                    |       | 0.189                        | 1.198 |
| 8.75  | 293.750                    |       | 0.171                        | 1.080 |
| 9.00  | 295.000                    |       | 0.160                        | 1.013 |
| 9.25  | 296.425                    |       | 0.186                        | 1.174 |
| 9.50  | 297.700                    |       | 0.165                        | 1.043 |
| 9.75  | 298.775                    |       | 0.170                        | 1.074 |
| 10.00 | 299.800                    |       | 0.140                        | 0.883 |

Tabelle 24: Probenwechsleritrationen von  $\text{CrO}_4^{2-}$  mit  $\text{Ag}^+$ .  
 Übrige Daten wie in Tabelle 4.

| VR    | $\langle \Delta E \rangle$ | $\pm$ | f<br>$\langle \Delta E \rangle$ | S     |
|-------|----------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| 0.00  | 307.675                    |       | 0.257                           | 1.623 |
| 0.25  | 306.250                    |       | 0.258                           | 1.629 |
| 0.50  | 304.650                    |       | 0.267                           | 1.688 |
| 0.75  | 303.075                    |       | 0.278                           | 1.760 |
| 1.00  | 301.450                    |       | 0.273                           | 1.724 |
| 1.25  | 299.600                    |       | 0.270                           | 1.707 |
| 1.50  | 297.675                    |       | 0.271                           | 1.716 |
| 1.75  | 295.700                    |       | 0.280                           | 1.772 |
| 2.00  | 293.650                    |       | 0.264                           | 1.673 |
| 2.25  | 291.175                    |       | 0.293                           | 1.852 |
| 2.50  | 288.725                    |       | 0.270                           | 1.710 |
| 2.75  | 285.850                    |       | 0.281                           | 1.777 |
| 3.00  | 282.775                    |       | 0.274                           | 1.732 |
| 3.25  | 279.300                    |       | 0.264                           | 1.667 |
| 3.50  | 275.475                    |       | 0.275                           | 1.739 |
| 3.75  | 270.725                    |       | 0.248                           | 1.569 |
| 4.00  | 265.300                    |       | 0.251                           | 1.588 |
| 4.25  | 258.475                    |       | 0.226                           | 1.432 |
| 4.50  | 249.050                    |       | 0.196                           | 1.239 |
| 4.75  | 234.300                    |       | 0.183                           | 1.159 |
| 5.00  | 204.450                    |       | 0.270                           | 1.709 |
| 5.25  | 180.300                    |       | 0.144                           | 0.911 |
| 5.50  | 171.225                    |       | 0.121                           | 0.768 |
| 5.75  | 165.725                    |       | 0.088                           | 0.554 |
| 6.00  | 162.150                    |       | 0.084                           | 0.533 |
| 6.25  | 159.600                    |       | 0.093                           | 0.591 |
| 6.50  | 157.125                    |       | 0.082                           | 0.516 |
| 6.75  | 155.325                    |       | 0.083                           | 0.526 |
| 7.00  | 153.825                    |       | 0.079                           | 0.501 |
| 7.25  | 152.475                    |       | 0.088                           | 0.554 |
| 7.50  | 151.125                    |       | 0.082                           | 0.516 |
| 7.75  | 150.050                    |       | 0.080                           | 0.504 |
| 8.00  | 149.175                    |       | 0.071                           | 0.446 |
| 8.25  | 148.275                    |       | 0.080                           | 0.506 |
| 8.50  | 147.600                    |       | 0.078                           | 0.496 |
| 8.75  | 146.900                    |       | 0.048                           | 0.304 |
| 9.00  | 146.075                    |       | 0.055                           | 0.350 |
| 9.25  | 145.500                    |       | 0.088                           | 0.555 |
| 9.50  | 144.850                    |       | 0.076                           | 0.483 |
| 9.75  | 144.425                    |       | 0.079                           | 0.501 |
| 10.00 | 143.975                    |       | 0.067                           | 0.423 |

Tabelle 25: Probenwechsleritrationen von  $\text{Ag}^+$  mit  $\text{CrO}_4^{2-}$ .  
 Übrige Daten wie in Tabelle 3.

| Titrationstyp<br>Kennziffer                                            | AZ1<br>1110 | AZ2<br>2151                 | AZ2<br>2551                 | XA<br>3101                   | AX<br>3501                   | X <sub>2</sub> A<br>4291      | AX <sub>2</sub><br>5291       |
|------------------------------------------------------------------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Auswerteverfahren                                                      |             |                             |                             |                              |                              |                               |                               |
| FORTUIN-KELLER-<br>RICHTER<br>mit Heterovalenz-<br>ausgleich nach KALB | 4.000       | 3.978                       | 4.841                       | 5.020                        | 4.977                        | 5.058                         | 4.925                         |
| Amperometrisch                                                         | ---         | ---                         | ---                         | ---                          | ---                          | 5.000                         | 4.985                         |
| GRAN nach [ 48 ]                                                       | 4.003       | 3.974                       | 4.951                       | 5.289                        | 4.967                        | 5.116                         | 4.938                         |
| GRAN-LIN                                                               | 4.012       | 3.964                       | 4.877                       | 5.036                        | 4.984                        | 5.062                         | 4.946                         |
| GRAN-POL                                                               | 4.027       | 3.972                       | 4.884                       | 5.075                        | 4.991                        | 5.074                         | 4.939                         |
| Graphisch-rechner.<br>Ausgleich                                        | 3.998       | 3.984                       | 4.906                       | 5.037                        | 4.978                        | 5.075                         | 4.934                         |
| Nichtlineare Regression                                                | 4.026       | 3.983                       | 4.917                       | 5.108                        | 4.999                        | 5.086                         | 4.952                         |
| Thermodyn. Konstante<br>pK-Wert                                        | ---         | $3.8 \cdot 10^{-4}$<br>3.43 | $5.7 \cdot 10^{-4}$<br>9.24 | $8.3 \cdot 10^{-10}$<br>9.08 | $2.2 \cdot 10^{-10}$<br>9.66 | $3.2 \cdot 10^{-12}$<br>11.49 | $4.7 \cdot 10^{-12}$<br>11.33 |

## 5. Zusammenfassung

Die Verwendung von schnellen Digitalrechnern, aber auch komfortablen Tischrechnern, erlaubt die Berechnung selbst komplizierter potentiometrischer Titrationsen. Dies wird an Beispielen von Titrationsen einer starken Säure neben mehreren schwachen Säuren oder neben polyvalenten Säuren (Basen) und an heterovalenten Fällungen des Typs  $X_z A$  bzw.  $A_z X$  gezeigt. Die rechnerischen Ansätze werden unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten angegeben. Soweit die analytischen Größen aus Polynomen höherer Ordnung bestimmt werden müssen, werden diese analysiert und die chemisch reale Lösung selektiert. Die zugehörigen Eingangswerte in analytische Näherungsverfahren werden angegeben.

Bei Gegenwart von Ionen mit Ladungen  $z > 1$  genügt die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten nach DEBYE-HÜCKEL nicht mehr. Für die theoretische Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten wird das geometrische Mittel der nach der Formel von DAVIES berechneten individuellen Aktivitätskoeffizienten benutzt. Es wird ein Weg aufgezeigt, den realen mittleren Aktivitätskoeffizienten aus gemessenen Titrationsdaten und theoretisch berechneten Indikatorionenkonzentrationen zu bestimmen. Ausgehend vom bekannten Titrationstyp AZ2 ( Titration einer schwachen Säure mit starker Base ) werden theoretische und reale Aktivitätskoeffizienten auch für andere Titrationstypen verglichen und gute Übereinstimmung gefunden.

Für die Auswertung digitaler potentiometrischer Titrationsen werden, ausgehend von dem vollständigen Satz an Bedingungsgleichungen, für eine Titration das GRAN-Verfahren und die nichtlineare Regression eingesetzt.

Die vollständige GRAN-Funktion für mono- und heterovalente Fällungen wird abgeleitet und ihre Anwendung mit dem von KRÖMMELBEIN erstellten und hier verbesserten Programm GRAN-POL erprobt. Dabei zeigt es sich, daß die Korrektur der Meßwerte auf die Größe des komplexen Standardpotentials ( $E^{\ominus}_*$ -Korrektur) von entscheidendem Einfluß auf die Form der GRAN-gewandelten Titrationskurve und deren Schnittpunkt mit der Volumenachse ist. Aus dieser Erkenntnis heraus wird ein sehr einfaches Rechenprogramm GRAN-LIN angegeben, das diese Korrektur in binärer Intervallschachtelung vornimmt. Die Behandlung azidimetrischer Titrationsen erfolgt analog mit der Optimierung des Potentialnullpunktes.

Dieses Programm verarbeitet als weitere Erkenntnis aus einer kritischen Literaturübersicht die Tatsache, daß praktische GRAN-transformierte Titrationskurven auch bei Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten und der Elektrodenparameter nie über den gesamten Volumenbereich exakt linear verlaufen. Darum wird ein Teilschnitt der GRAN-Funktion von ca. 20% vor bis 20% nach dem Schnittpunkt mit der Volumenachse ausgewählt, der nach Optimierung von  $\text{pH}_0$  bzw.  $E^{\ominus}_*$  in guter Näherung linear ist. Das Auswerteverfahren GRAN-POL wird in simulierten Titrationsen auf seine Fehleranfälligkeit geprüft.

Herauszustellen ist, daß abweichende Elektrodenparameter und variierende Fremdsalzkonzentrationen in der Vorlage das Ergebnis wenig beeinflussen. Auch thermodynamische Konstanten brauchen unter gewissen Vorsichtsmaßregeln nicht exakt bekannt zu sein, um akzeptable Ergebnisse zu liefern. Geringe Abweichungen in der Stöchiometrie stören nicht, auch wenn sie formelmäßig nicht erfaßt sind.

Das Prinzip der nichtlinearen Regressionsanalyse wird auf Titrationskurven der Azidimetrie und Fällungsanalyse erfolgreich angewendet. Die benötigten partiellen Differentiale der Meßfunktionen nach den Parametern und der unabhängig Variablen werden unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten angegeben. Bei der Durchführung der Regression mußten, ausgehend vom theoretischen Ansatz, einige Änderungen vorgenommen werden, die den speziellen Gegebenheiten der Titrationskurven Rechnung tragen. Diese betreffen die Wichtung der Meßdaten und die Parameterkorrektur. Die in das Verfahren gesetzten Erwartungen werden erfüllt. Man findet, ausgehend von Eingabedaten aus einer Titrationskurve, Informationen über die Vorlagekonzentration, thermodynamische Konstanten und Eigenschaften der Meßkette. Die wesentlichen Voraussetzungen für die Exaktheit dieser Daten sind Übereinstimmung der Stöchiometrie der Titration mit dem in den Formeln gegebenen Modell ( Gegenbeispiel: Tab.26, XA 3101 ) und möglichst genaue Meßdaten.

Zum Schluß werden einige halb- und vollautomatisch arbeitende Titrationssysteme mit on-line Auswertungen vorgestellt.

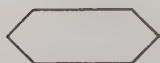
# Erläuterung der verwendeten Zeichen und Symbole.

|                 |                                                                                                                      |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a               | Aktivität eines Teilchens ( mit Index, Index ohne Ladungsangabe,<br>z. B. $a_{OH}$ )                                 |
| $A_n X_m$       | Niederschlag einer heterovalenten Fällung<br>Indikatorion X ist Titer. Die Umkehrung ist $X_m A_n$ .                 |
| $AX_z$          | $= A_n X_m$ , für den praktisch häufigen Fall $n = 1$                                                                |
| AZ1             | Azidimetrie 1: Titration starke Säure/starke Base                                                                    |
| AZ2             | Azidimetrie 2: Titration schwache Säure/starke Base                                                                  |
| $C_i$           | Konzentration der Spezies i                                                                                          |
| $C_0$           | Vorlagekonzentration                                                                                                 |
| $C_1, C_2, C_3$ | Anfangskonzentration der einzelnen Komponenten<br>bei Simultantitrationen                                            |
| CA              | Anfangskonzentration $= C_0 \cdot V_0/VA$                                                                            |
| CB              | $= C_0 \cdot V_0/VG$<br>Konzentration der Vorlage unter Berücksichtigung der Verdünnung<br>durch zugesetztes Reagens |
| CF              | Konzentration eines Fremdelektrolyten                                                                                |
| CN              | rechnerische Konzentration eines Niederschlages                                                                      |
| $CN_0$          | Lösung eines Polynoms über die Niederschlagskonzentration                                                            |
| CR              | Reagenskonzentration                                                                                                 |
| CS              | Konzentration des in Lösung verbliebenen Anteils des nicht-<br>potentialbestimmenden Ions bei Fällungen              |
| CT              | $= CR \cdot VR/VG$<br>Titerkonzentration unter Berücksichtigung der Verdünnung                                       |
| CX              | Konzentration des in Lösung verbliebenen Anteils des Indikator-<br>ions bei Fällungen                                |
| DVR             | Reagensschrittweite, Reagensvolumeninkrement                                                                         |
| E               | Potential                                                                                                            |
| $E^{\ominus}_*$ | komplexes Standardpotential einer Meßkette                                                                           |

|            |                                                                                             |           |                         |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------|
| $f_{\pm}$  | mittlerer                                                                                   | } molarer | } Aktivitätskoeffizient |
| $f_i$      | individueller                                                                               |           |                         |
| $\gamma_i$ | individueller molarer                                                                       |           |                         |
| $\Gamma$   | GRAN-Funktion                                                                               |           |                         |
| $h$        | Abkürzung für $[H_3O^+]$ in Polynomen                                                       |           |                         |
| $h_o$      | Lösung eines Polynoms in $h$                                                                |           |                         |
| $I$        | Ionenstärke                                                                                 |           |                         |
| $K_a, K_b$ | Aziditäts- bzw. Basizitätskonstante                                                         |           |                         |
| $K_l$      | Löslichkeitsprodukt                                                                         |           |                         |
| $K_N$      | NICOLSKY-Konstante für den Alkalifehler der Glaselektrode                                   |           |                         |
| $K_w$      | Ionenprodukt des Wassers                                                                    |           |                         |
| $m_i$      | molale Konzentration der Spezies $i$                                                        |           |                         |
| $pH_o$     | Potentialnullpunkt                                                                          |           |                         |
| $pH_m$     | gemessener pH-Wert                                                                          |           |                         |
| $pH_s$     | Standard pH-Wert                                                                            |           |                         |
| $pH_t$     | theoretisch berechneter pH-Wert                                                             |           |                         |
| $Q_a$      | Konzentrationsquotient                                                                      |           |                         |
| $Q_f$      | Quotient der Aktivitätskoeffizienten aus der Aziditätskonstante                             |           |                         |
| $Q_l$      | Konzentrationsprodukt bei Fällungen                                                         |           |                         |
| $Q_w$      | Konzentrationsprodukt des Wassers                                                           |           |                         |
| $Q_1, Q_2$ | Konzentrationsquotienten bei simultanen Titrationen oder polyvalenten Säuren                |           |                         |
| $s$        | theoretischer NERNST-Faktor, $s = R \cdot T/F$                                              |           |                         |
| $\sigma$   | Steilheit der Glaselektrode                                                                 |           |                         |
| Typ        | Kennziffer von 1 bis 5 für die folgenden Titrationstypen :<br>AZ1, AZ2, AX, $X_2A$ , $AX_2$ |           |                         |
| $V_0$      | Vorlagevolumen                                                                              |           |                         |
| $V_A$      | Anfangsvolumen der Vorlage nach eventueller Verdünnung                                      |           |                         |
| $V_{ANF}$  | Reagensvolumen beim ersten Meßwert                                                          |           |                         |
| $V_{END}$  | Reagensvolumen beim letzten Meßwert                                                         |           |                         |

|    |                             |
|----|-----------------------------|
| VE | Äquivalenzvolumen           |
| VG | = $VA + VR$ , Gesamtvolumen |
| VR | Reagensvolumen              |
| z  | Ladung eines Ions           |

Symbole in den Flußdiagrammen :



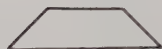
Marke, Sprungziel oder Programmteil



Ein-, Ausgabe allgemein



Ausgabe auf dem Drucker



Schleifeneingang



Logische Verzweigung, für Wert "wahr"  
mit horizontalem Ausgang.

Literaturverzeichnis

1. L.G.SILLÉN: Acta Chem.Scand. 16, 173 (1962)
2. R.KRÖMMELBEIN: Dissertation Marburg 1973
3. T.MEITES, M.MEITES: Talanta 19, 1131 (1972)
4. F.INGMAN, A.JOHANSSON, S.JOHANSSON, R.KARLSSON:  
Anal.Chim. Acta 64, 113 (1973)
5. F.L.HAHN: Z.anal.Chem. 163, 169 (eing.1958)
6. J.M.H.FORTUIN: Anal.Chim.Acta 24, 175 (1961)
7. S.WOLF: Z.anal.Chem. 250, 13 (1970)
8. H.J.KELLER, W.RICHTER: Metrohm Bulletin 2, 174 (1971)
9. S.KALB: Dissertation Marburg 1974
10. N.INGRI, W.KAKOLOWICZ, L.G.SILLÉN, B.WARNQUIST:  
Talanta 14, 1261 (1967)
11. TING-PO I, G.H.NANCOLLAS: Anal.Chem. 44, 1940 (1972)
12. M.BOS, H.Q.J.MEERSHOEK: Anal.Chim. Acta 51, 158 (1972)
13. G.N.LEWIS, M.RANDALL: J.Amer.Chem.Soc. 43, 1112 (1921)
14. J.KIELLAND: J.Amer.Chem.Soc. 59, 1675 (1937)
15. C.W.DAVIES: J. Chem.Soc. 2093 (1938)
16. S.D.HAMANN: Aust.J.Chem. 23, 1749 (1970)
17. R.A.ROBINSON, R.A.STOKES: Elektrolyt Solutions, Butterworths, London  
1959
18. R.G.BATES: Determination of pH,  
John Wiley and Sons, New York, London 1973
19. S.EBEL: Z.anal.Chem. 245, 353 (1969)
20. S.EBEL: Archiv der Pharmazie 302, 856 (1969)
21. Kleine Enzyklopädie "Mathematik", Verlag Harri Deutsch, Zürich 1972
22. L.MEITES, J.A.GOLDMAN: Anal.Chim.Acta 29, 472 (1963)
23. L.MEITES, J.A.GOLDMAN: Anal.Chim.Acta 30, 28 (1964)
24. A.R.EMERY: J.Chem.Educ. 42, 131 (1965)
25. J.BUTCHER, Q.FERNANDO: Anal.Chim.Acta 36, 65 (1966)
26. C.MORTON: Trans.Faraday Soc. 24, 14 (1928)
27. W.R.MAXWELL, J.R.PARTINGTON: Trans.Faraday Soc. 31, 922 (1935)

28. P.S. ROLLER: J. Amer. Chem. Soc. 50, 1 (1928)  
54, 3485 (1932)  
57, 98 (1935)
29. S. KILPI: Z. phys. Chem. 172, 286 (1935)  
173, 223 und 427 (1935)  
174, 441 (1935)
30. J.E. RICCI: Hydrogen Ion Concentration, Princeton University Press 1952
31. R.H. STOKES: Aust. J. Chem. 16, 759 (1963)
32. Handbook of Chemistry and Physics,  
The Chemical Rubber Co., Cleveland 1970
33. S. EBEL: Habilitationsschrift, Marburg 1968
34. G.M. FLECK: Equilibria in Solution,  
Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York 1966
35. S. EBEL, J. HOCKE: unveröffentlichte Ergebnisse
36. T. ANFÄLT, D. JAGNER: Anal. Chim. Acta 57, 165 (1971)
37. A. IVASKA, E. WÄNNINEN: Anal. Letters 6, 961 (1973)
38. S. EBEL, R. KRÖMMELBEIN: Z. anal. Chem. 256, 28 (1971)
39. S.L. BURDEN, D.E. EULER: Anal. Chem. 47, 793 (1975)
40. T. ANFÄLT, D. DYRSSEN, D. JAGNER: Anal. Chim. Acta 43, 478 (1968)
41. D. JAGNER, K. ARÉN: Anal. Chim. Acta 52, 491 (1970)
42. D. DYRSSEN, D. JÄGNER, F. WENGELIN:  
Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures,  
Almquist & Wiksell, Stockholm 1968
43. S. EBEL, R. KRÖMMELBEIN: Z. anal. Chem. 264, 342 (1973)
44. G. GRAN: Analyst 77, 661 (1952)
45. J. ZSAKO, F. MAKKAY: Rev. Roum. Chim. 17, 1071 (1972)
46. F. INGMAN, E. STILL: Talanta 13, 1431 (1966)
47. S. EBEL, R. KRÖMMELBEIN: Z. anal. Chem. 256, 31 (1971)
48. C. McCALLUM, D. MIDGLEY: Anal. Chim. Acta 65, 155 (1973)
49. C. McCALLUM, D. MIDGLEY: Talanta 21, 723 (1974)
50. T. ERIKSSON, G. JOHANSSON: Anal. Chim. Acta 52, 465 (1970)
51. S. EBEL: Chemie-Ing.-Techn. 46, 811 (1974)

52. L.G.SILLÉN: Acta Chem.Scand. 16, 159 (1962)
53. L.G.SILLÉN: Acta Chem.Scand. 18, 1085 (1964)
54. L.MEITES: The General Multiparametric Curve-Fitting Program CTF 3,  
Computing Laboratory, Potsdam, N.Y., 1973
55. D.M.BARRY, L.MEITES: Anal.Chim.Acta 68, 435 (1974)
56. W.E.WENTWORTH: J.Chem.Educ. 42, 97 und 162 (1965)
57. M.J.D.BRAND, G.A.RECHNITZ: Anal.Chem. 42, 1172 (1970)
58. K.WALDMEIER, R.RELLSTAB: Z.anal.Chem. 264, 337 (1973)
59. C.P.CHRISTIANSEN: Dissertation Marburg 1974
60. S.WOLF: Chemiker Ztg. Chem. Appar. Verfahrenst. 93, 676 (1969)
61. S.EBEL, W.PARZEFALL: Experimentelle Einführung in die Potentio-  
metrie, Verlag Chemie, Weinheim 1975
62. A.M.WAHBI: Z.anal.Chem. 275, 203 (1975)
63. R.LUDWIG: Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung,  
Vieweg, Braunschweig 1969
64. H.SPÄTH: Algorithmen für elementare Ausgleichsmodelle,  
R.Oldenbourg Verlag München, Wien 1973
65. B.P.NICOLSKY: Acta Physicochim. UdSSR, 7, 597 (1937)  
Zh.Fiz.Khim. 10, 495 (1937)  
27, 724 (1953)
66. A.BINDER: Dissertation Marburg 1973
67. H.MOHR: geplante Dissertation Marburg.

## Lebenslauf

|                       |                                                                                                                                          |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4. April 1945         | Geboren in Sünching, Kreis Regensburg, als erstes von drei Kindern des Anton Parzefall und dessen Ehefrau Charlotte Parzefall, geb. Züge |
| seit September 1949   | wohnhafte in Gönnern, Kreis Biedenkopf                                                                                                   |
| seit April 1951       | Grundschule in Gönnern                                                                                                                   |
| ab April 1956         | Realschule in Dillenburg                                                                                                                 |
| ab April 1957         | Gymnasium math.-naturw. Zweig der Wilhelm-von-Oranien-Schule in Dillenburg                                                               |
| 10. Februar 1965      | Reifeprüfung                                                                                                                             |
| 1. April 1965         | Wehrdienst (Leutnant der Reserve)                                                                                                        |
| bis 31. März 1967     |                                                                                                                                          |
| seit Sommer-Sem. 1967 | Studium der Lebensmittelchemie an der Philipps-Universität Marburg                                                                       |
| 7. April 1970         | Vorprüfung für Lebensmittelchemiker                                                                                                      |
| 1. Mai 1970           | Praktikum am Staatl. Chem. Untersuchungsamt                                                                                              |
| bis 30. April 1971    | Kassel                                                                                                                                   |
| 3. April 1971         | Heirat mit Apothekerin Hannegret Imhoff<br>Ein Kind: Ingrid 10.2.1975                                                                    |
| ab 1. Mai 1971        | Fortgeschrittenenpraktikum am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn                    |
| seit Oktober 1971     | wohnhafte in Marburg/Lahn                                                                                                                |
| 16. November 1971     | Staatsexamen als Lebensmittelchemiker                                                                                                    |
| seit 1. November 1971 | wissenschaftliche Hilfskraft der Philipps-Universität Marburg                                                                            |
| seit Dezember 1971    | Arbeit an einer Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Ebel                                                                   |
| seit Oktober 1973     | wissenschaftlicher Angestellter an der Philipps-Universität Marburg                                                                      |
| August 1975           | Herausgabe des Buches "Experimentelle Einführung in die Potentiometrie" EBEL/PARZEFALL, im Verlag Chemie.                                |

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Böhme, Büsing, Dimroth, Ebel, Fischer, Försterling, Führer, Haake, Hartke, Kating, Kuhn, List, Nöth, Nultsch, Ruland, Schmitz, Seitz, Siess, Stamm, Stuke, Unterhalt, Walcher, Wichtl.







